

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-029979

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/033

C09D 5/44

G25D 13/06

G03F 7/027

G03F 7/028

H05K 3/06

(21)Application number : 06-182800

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1994

(72)Inventor : IWAZAWA NAOZUMI

**(54) MANUFACTURE OF RESIST PATTERN AND ETCHING PATTERN**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a resist pattern and an etching pattern, which have wide width of working condition, high resolution, high reliability and high pattern reproducibility.

**CONSTITUTION:** In the manufacture of resist pattern and the manufacture of etching pattern for etching, a photosensitive film is formed on a conductive substrate by bathing with the electro-deposition paint containing [A] the copolymer, which essentially composed of (a) the monomer selected from C1-C3 alkylmethacrylate and acrylic acid methyl, (b) acrylic acid and/or methacryl acid, and (c) hydroxyl group contained polymerized monomer, and of which Tg point is 20-100° C, of which acid value is 20-150, of which hydroxyl group value is 20-120, and which contains at 20% by weight or more of the monomer (a), at 50-95 parts by weight, [B] the multifunctional compound at 5-50 parts by weight, and [C] the photopolymerization starting agent. Thereafter, exposure and development are performed so as to manufacture the resist pattern and the etching pattern.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

## [Claim(s)]

[Claim 1][A](a) At least one sort of monomers chosen from methacrylic acid ester and acrylic acid methyl ester of monohydric alcohol of the carbon numbers 1-3, (b) At least one sort of carboxyl group content monomers chosen from acrylic acid and methacrylic acid, (c) Glass transition temperature of a homopolymer formed from the (d) itself a hydroxyl group content polymerization nature monomer and if needed is not less than 5 \*\*, Contain neither a carboxyl group nor a hydroxyl group, and glass transition temperature used as a monomer component a polymerization nature monomer which is except the above-mentioned monomer (a) 20-100 \*\*, A copolymer which are the acid values 20-150 and the hydroxyl values 20-120, and contains a monomer (a) 20% of the weight or more among a monomer component, [B]a multifunctional compound which has a photopolymerization nature unsaturated bond in [ two or more ] a molecule — and [C]A photopolymerization initiator is contained and it is a copolymer. [A]A multifunctional compound [B]The inside of total quantity 100 weight section, a copolymer A]50 to [95 weight section, a multifunctional compound [B] a photosensitive composition which is 5 - 50 weight section to neutralization and an aqueosity-ized water-soluble or water-dispersion electrodeposition paint bath. When the surface immerses as the anode a base covered with a conductive film and energizes and electrodeposits between counter electrodes, after forming a photosensitive tunic on this base surface, A manufacturing method of a resist pattern irradiating with active light in the shape of a picture on this photosensitive tunic, carrying out photo-curing of the exposure part, and removing an unexposed part of a photosensitive tunic by a development subsequently.

[Claim 2]A manufacturing method of an etching pattern removing a conductive film which has the resist pattern obtained by the manufacturing method according to claim 1, and which a base with which the surface was covered with a conductive film was made to contact an etching reagent, and has been exposed on this base.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[Industrial Application]This invention relates to the manufacturing method of the etching pattern which used the manufacturing method of a resist pattern, and it. A photosensitive tunic is formed on a conductive base with an electrodeposition process when manufacturing a printed circuit board etc. in detail, It is related with the method of etching by making into etching resist the resist pattern manufacturing method which forms a resist pattern by exposure development, and the resist pattern concerned, and manufacturing an etching pattern. The etching pattern as used in this invention means after development all of the etching pattern which are the etching pattern before removing a residual resist tunic, and an electric conduction pattern after removing a residual resist tunic.

## [0002]

[Description of the Prior Art]It faces forming patterns, such as a circuit, on a substrate for manufacture of

a printed circuit board etc., A photopolymer tunic is first formed on a conductive base like a copper-clad laminate sheet, Subsequently, irradiating with active light in the shape of a picture, carrying out a development, obtaining a resist pattern, and also an etching reagent removing the exposed conductive film and forming an etching pattern, removing a remaining resin tunic if needed further, and forming an electric conduction pattern is generally performed.

[0003]Although the method of forming by applying the solvent solution (solution type resist) of a photosensitive resin composition on a conductive base by roll coater, a curtain flow coater, etc. as a formation method of a photopolymer tunic conventionally was taken, By these methods, a photopolymer tunic cannot be formed in a through hole, When applying to the circuit board etc. which have a through hole, the ink of heat or a photoresist needs to close the through hole concerned beforehand, therefore many man days are needed, and productivity is remarkably bad, There is a fault of the reliability of the resist pattern which there is a danger that the conductive base surface will be polluted in the ink used for taking up a through hole, for this reason is formed falling easily.

[0004]An adhesive photosensitive resin layer is formed on the film which penetrates the ultraviolet rays of polyethylene terephthalate etc., After laminating the adhesive resin layer concerned on a conductive base, what is called a dry-film-resist method that irradiates with active light in the shape of a picture through films, such as polyethylene terephthalate mentioned above, and forms a resist pattern is also used widely.

[0005]However, since the exposure of active light is performed through films, such as polyethylene terephthalate, in this method, The accuracy of the resist pattern obtained by the influence by the optical refraction at the time of this film passage becoming large falls, the fall of the resolution of a pattern is produced, and formation of a high-density circuit pattern becomes difficult, Although the conductor inside a through hole is protected from the etching reagent by the resist tunic formed on tentorium on the through hole about the through hole part, This resist tunic has a possibility that it may exfoliate in an etching process occasionally, or an etching reagent may invade into the inside of a through hole from a tunic end, and its reliability of through hole formation is low. In order to improve reliability, it is necessary to take what is called a surrounding large land of a through hole but, and there is a fault, like formation of a high-density circuit pattern becomes difficult.

[0006]It follows on byway-ization of minute-izing of a circuit pattern, and a through hole recently, In order to solve the above-mentioned fault, the method of forming a photopolymer tunic in each gazette, such as JP,50-17827,A, JP,48-47535,A, JP,61-198795,A, and JP,62-262855,A, with an electrodeposition process is proposed. Namely, since the inside of a through hole can also be covered with resin coating while the photopolymer tunic of the same thickness as solution type resist can be formed very uniformly on a conductive base according to these methods, High resist pattern accuracy, resolution, and through hole formation reliability are acquired, and it excels as a manufacturing method of a high-density printed circuit board, especially the circuit board with a through hole. There is an advantage whose adhesion to a base and flattery nature to unevenness of a base surface of the photopolymer tunic formed by these methods are good that contamination of work environment and not every dangerous problem of a fire are since coating liquid is water solubility.

[0007]However, although the thing which used as the main ingredients the resin which introduced the unsaturated bond as a photosensitive resin composition used in an electrodeposition process given

[ above-mentioned ] in a gazette is common, the synthetic method of resin is complicated, and it becomes a high cost in order for manufacture to take a long time. Since the characteristic of these constituents is decided mainly with resin, it needs to change resin itself also into adjusting the characteristic to compensate for change of a service condition etc., and has problems, like it is difficult to perform promptly correspondence over condition change in a manufacture site etc.

[0008]In recent years, the constituent which mixed the ethylenic unsaturated compound to the resin (saturated resin) which does not contain an unsaturation group is proposed by JP,3-100185,A etc. It excels in moisture powder stability by using a specific acrylate monomer (2-ethylhexyl acrylate) for the monomer component of saturated resin as an essential ingredient in this gazette, Developing time change admissibility is high and it is indicated that the resist pattern of high resolution and high adhesion is obtained.

[0009]However, when the constituent concerned is used, developing time change admissibility becomes high, but. Management in a manufacture site still insufficient [ developing temperature change admissibility ] and actual, [ difficult ] etching resistance -- line/space =50micrometer /50micrometer -- in order to obtain the following very high-density etching patterns, it is still insufficient, and a pattern, The electrodeposited photopolymer tunic hardness which is easy to produce the abnormalities of pattern shape, etc. is not enough, As a photo mask for irradiating with active light in the shape of a picture on the tunic concerned at the time of exposure. For example, when assigning the photo mask made from polyethylene terephthalate generally used and equipping the position on a tunic with the photo mask concerned, with the bad slide nature of a photo mask and a tunic, and difficult alignment. After sticking a photo mask and the tunic concerned with a vacuum laminating machine etc. before exposure and exposing subsequently, when tearing off a photo mask from a tunic, there is a problem that a part of tunic of an unexposed portion is transferred by the photo mask, and it may pollute a photo mask.

[0010]Then, this invention persons do not have the above-mentioned problem, and their stability of an electropainting bath is good, The developing solution-proof nature of the tunic which was exposed and was hardened, and etching-reagent-proof nature were good, working condition width was wide, and this invention was wholeheartedly reached as a result of research about the method of forming a resist pattern and an etching pattern with high resolution, high-reliability, and high pattern reproducibility.

[0011]

[Means for Solving the Problem]That is, this invention is 1. [A](a) At least one sort of monomers chosen from methacrylic acid ester and acrylic acid methyl ester of monohydric alcohol of the carbon numbers 1-3, (b) At least one sort of carboxyl group content monomers chosen from acrylic acid and methacrylic acid, (c) Glass transition temperature of a homopolymer formed from the (d) itself a hydroxyl group content polymerization nature monomer and if needed is not less than 5 \*\*, Contain neither a carboxyl group nor a hydroxyl group, and glass transition temperature used as a monomer component a polymerization nature monomer which is except the above-mentioned monomer (a) 20-100 \*\*, A copolymer which are the acid values 20-150 and the hydroxyl values 20-120, and contains a monomer (a) 20% of the weight or more among a monomer component, [B]a multifunctional compound which has a photopolymerization nature unsaturated bond in [ two or more ] a molecule -- and [C]A photopolymerization initiator is contained and it is a copolymer. [A]Multifunctional compound[B]The inside of total quantity 100 weight section, a copolymer A]50 to [95 weight section, a multifunctional compound [B] a photosensitive composition which is 5 - 50

weight section to neutralization and an aqueous water-soluble or water-dispersion electrodeposition paint bath. When the surface immerses as the anode base covered with a conductive film and energizes and electrodeposits between counter electrodes, after forming a photosensitive tunic on this base surface, It irradiates with active light in the shape of a picture on this photosensitive tunic, photo-curing of the exposure part is carried out, and it is related with a manufacturing method of a resist pattern removing an unexposed part of a photosensitive tunic by a development subsequently.

[0012] This invention makes a base which has the resist pattern obtained by a manufacturing method of 2. above-mentioned paragraph 1 statement and with which the surface was covered with a conductive film contact an etching reagent, and relates to a manufacturing method of an etching pattern removing a conductive film exposed on this base.

[0013]

[Function] Hereafter, the photosensitive composition which is an ingredient of an electrodeposition paint bath and an electrodeposition paint bath used for the manufacturing method of the resist pattern of this invention is described in detail.

[0014] Photopolymerization object [A] The glass transition temperature used as a monomer component a monomer (a), a carboxyl group content monomer (b), a hydroxyl group content polymerization nature monomer (c), and a polymerization nature monomer (d) : 20-100 \*\*, It is the acid values 20-150 and the hydroxyl values 20-120, and is a copolymer which contains a monomer (a) 20% of the weight or more among a monomer component.

[0015] Monomer (a): The above-mentioned copolymer The monomers (a) which are the monomer components of [A] are at least one sort of monomers chosen from the methacrylic acid ester and acrylic acid methyl ester of monohydric alcohol of the carbon numbers 1-3. As an example of the methacrylic acid ester of monohydric alcohol of the above-mentioned carbon numbers 1-3, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, and isopropyl methacrylate can be mentioned. These methacrylic acid ester and acrylic acid methyl ester are independent, or two or more sorts can be mixed and they can be used as a monomer (a). A monomer (a) is preferably used 25% of the weight or more 20% of the weight or more among a monomer component. The quantity of a monomer (a) is insufficient for the hydrophilic nature of resin at less than 20 % of the weight, and electropainting nature and development nature fall.

[0016] Carboxyl-group content monomer (b): The above-mentioned copolymer The carboxyl group content monomer (b) which is a monomer component of [A] is at least one sort chosen from acrylic acid and methacrylic acid. The copolymer in which this carboxyl group content monomer (b) is obtained The acid value of [A] is used in 20-150, and the quantitative range preferably set to 25-140. The copolymer obtained The water dispersibility of the resin in which the acid value of [A] is obtained by less than 20 falls, and a photosensitive composition sediments, and it becomes easy to dissociate, and becomes easy to produce a residual membrane at the time of development. On the other hand, if acid value exceeds 150, the smooth nature of the tunic obtained by electropainting will fall, and it will become easy to produce the white blush mark at the time of development, and the defect of a pattern.

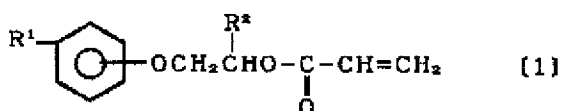
[0017] Hydroxyl-group content polymerization nature monomer (c): The above-mentioned copolymer As an example of the hydroxyl group content polymerization nature monomer (c) which is a monomer component of [A], For example, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxybutyl

methacrylate, 4-hydroxybutyl methacrylate, These are independent, or 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl methacrylate, etc. can be mentioned, and two or more sorts can use them, mixing. The copolymer in which this hydroxyl group content polymerization nature monomer (c) is obtained The hydroxyl value of [A] is used in 20-120, and the quantitative range preferably set to 35-100. The copolymer obtained By less than 20, solubility [ as opposed to the developing solution of the tunic of an unexposed part in the hydroxyl value of [A] ] becomes low, and the allowable width to developing time and developing temperature becomes narrow. On the other hand, since it will become easy to produce a white blush mark and swelling in cured coating when the hydrophilic nature of the cured coating which is an exposure part becomes high, and developing time becomes somewhat long or developing temperature becomes somewhat high if a hydroxyl value exceeds 120, the allowable width of a developing condition becomes narrow.

[0018] Polymerization nature monomer (d): The above-mentioned copolymer The glass transition temperature (T<sub>g</sub> point) of the homopolymer formed from a monomer (d) is not less than 5 \*\*, and the monomer (d) which is a monomer component of [A] is a monomer containing neither of carboxyl groups and hydroxyl groups other than said monomer (a). As an example of a polymerization nature monomer (d), for example N-butyl methacrylate, Isobutyl methacrylate, t-butyl methacrylate, neopentyl methacrylate, t-butyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, Ester of the methacrylic acid or acrylic acid whose T<sub>g</sub> point of homopolymers, such as isobornyl (meta) acrylate phenyl (meta) acrylate and benzyl (meta) acrylate, is not less than 5 \*\* [The acrylate (meta) of the ending of a compound means "methacrylate or acrylate" here. the following — the same . ]; Acrylonitrile, methacrylonitrile; styrene, alpha-methylstyrene, vinyltoluene; following chemical formula [1] or These are independent, or the compound etc. which are expressed with [2] can be mentioned and two or more sorts can use them, mixing.

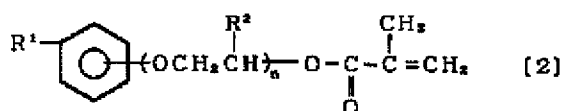
[0019]

[Formula 1]



[0020]

[Formula 2]



[0021] (The above-mentioned formula) [1] or [2], R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are the same or different, respectively, a hydrogen atom or a methyl group is expressed, and n expresses the number of 1-3.

[0022] As for the above-mentioned polymerization nature monomer (d), it is indispensable that T<sub>g</sub> point of the homopolymer obtained from this monomer is not less than 5 \*\*. The copolymer which will be obtained if this T<sub>g</sub> point uses the monomer below 5 \*\* Even if T<sub>g</sub> point of [A] is not less than 20 \*\*, the tolerance over the developing solution of the exposure part of the tunic obtained falls to a surprising thing remarkably, the developing temperature allowable width at the time of development becomes remarkably narrow, and a resist film tends to be invaded by the etching reagent at the time of etching, and it becomes easy to

produce inconvenience, such as an open circuit of a pattern.

[0023]As the above-mentioned polymerization nature monomer (d), it is said formula especially from the point of the stability of the water dispersion of the photosensitive composition obtained. [1]orThe compound expressed with [2] is preferred.

[0024]Copolymer[A] can obtain the above-mentioned monomer component for example, in an organic solvent by known methods, such as a solution polymerization method which made the catalyst polymerization initiators, such as azobisisobutyronitrile, azobis dimethylvaleronitrile, benzoyl peroxide, and tertiary butylperoxy octoate.

[0025]Consider presenting an electrodeposition paint with the organic solvent which can be used, and The glycol; methoxy ethanol of the monoalcohol; carbon numbers 1-3 of the carbon numbers 1-4, Methoxy propanol and ethoxyethanol, ethoxypropanol, Propoxyethanol, propoxypropanol, butoxyethanol, Butoxypropanol, methoxybutanol, 3-methyl-3-methoxybutanol, monoether monoalcohol [ of the carbon numbers 3-8, such as 2-methyl-2-methoxy propanol, ]; — monoether [ with alcohol of the carbon numbers 1-4, a diethylene glycol or dipropylene glycol ]; — alcohol of the carbon numbers 1-4, ethylene glycol, and propylene glycol. It is preferred to use hydrophilic solvents, such as an etherification thing with a diethylene glycol or dipropylene glycol and dioxane, as the main ingredients. It is required to distill out most solvents concerned after copolymer composition, when hydrophobic solvents, such as toluene, xylene, methyl butyl ketone, and cyclohexanone, are used as the main ingredients, and to replace by said hydrophilic solvent.

[0026]In this invention, it is a copolymer. 20-100 \*\* of Tg points of [A] are 25-80 \*\* preferably.

Monomer composition is chosen so that it may become this range.

Become easy to produce the white blush mark of the cured coating in which this Tg point should form a pattern if the treatment temperature at the time of development becomes high at less than 20 \*\*, Since the etching factor (accuracy of form of a pattern section) of the pattern obtained by the tunic which forms the pattern at the time of etching producing heat softening falls, it is not desirable. Since the tunic which forms the pattern on the other hand at the time of etching since the solubility of the unexposed part of a tunic falls to a developing solution, and it becomes easy to produce the film remainder at the time of development, and the cured coating which is an exposure part will become hard too much and will become weak if it exceeds 100 \*\* breaks or exfoliates easily, it is not desirable.

[0027]The above-mentioned copolymer Although the molecular weight in particular of [A] is not limited, it is usually preferred that the ranges of weight average molecular weight (standard polystyrene conversion) are 5,000-200,000 from the viewpoints of electropainting fitness, such as a mechanical strength of the tunic obtained, coating speed at the time of electropainting, and the smooth nature of electrodeposition coating, etc.

[0028]The above-mentioned copolymer [A] may consist only of a kind of copolymer, and may mix two or more sorts of copolymers.

[0029]Multifunctional compound [B]: If it is a compound which has two or more photopolymerization nature unsaturated bonds in intramolecular, it can be especially used without restriction. CompoundThe compound produced as an example of [B] by esterifying alpha and beta-unsaturated carboxylic acid, for example to polyhydric alcohol, For example, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Ditrimechylol propane tetra (meta) acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate,

Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, dipentaerythritol penta (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate etc.; The compound produced by adding alpha and beta-unsaturated carboxylic acid to the compound containing two or more glycidyl groups, For example, the Tori (meta) acrylate of trimethylolethane triglycidyl ether, Di(meth)acrylate of bisphenol A diglycidyl ether, The compound produced by adding an average of two or more acrylic acid (meta) per a molecule of poly glycidyl ether compound of phenol novolak resin; The hydroxyl group-containing compound which has an ethylenic unsaturation group in polyvalent carboxylic anhydride, such as phthalic anhydride, For example, the compound which has two or more photopolymerization nature unsaturated bonds in one molecule produced by adding TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate; poly (meta) acrylate with poly (meta) acrylate; and the polyester skeleton which have a urethane skeleton again, etc. can be mentioned. These compounds are independent, or may mix two or more kinds of compounds, and may be used.

[0030]Photopolymerization nature initiator [C]: It will be a photopolymerization initiator, if it is the very thing independent, or active light is absorbed in combination with the below-mentioned sensitizer and photopolymerization start ability is demonstrated. [C]It can be used by carrying out. Photopolymerization initiator[C]If it carries out, it can choose out of publicly known things, such as aromatic ketone, such as benzoin ether, benzophenone, and anthraquinone, and the derivative of those, an acetophenone derivative, xanthenes, an acyl phosphine oxide derivative, metallocene, and peroxide.

[0031]Photopolymerization initiatorAs an example of [C], benzoin, benzoin methyl ether, Benzoin ethyl ether, 2-methylbenzoin, benzyl, benzyl dimethyl ketal, A diphenylsulfide, tetramethylthiuram monosulfide, diacetyl, Eosine, the thionine, a Michler's ketone, anthracene, anthraquinone, KURORU anthraquinone, methylanthraquinone, an acetophenone, alpha-hydroxy isobutyl phenon, p-isopropyl-alpha-hydroxy isobutyl phenon, alpha, an alpha'-dichloro 4-phenoxyacetophenone, a 1-hydroxy-1-cyclohexylacetophenone, a 2,2-dimethoxy- 2-phenylacetophenone, methylbenzoyl formate, 2-methyl- 1 - [4-(methylthio) phenyl] The-2-morpholino propanone- 1, benzophenone, etc. can be mentioned. These are independent, or two or more sorts can use them, mixing.

[0032]The above-mentioned photopolymerization initiator [C]The sensitizer which can be combined and used is a photopolymerization initiator. In order to give photopolymerization start ability to [C], it is used for photosensitive improvement. As the above-mentioned sensitizer, aromatic amine; keto coumarin derivative; coumarin derivative; merocyanine dye; eosine; thioxan ton coloring matter etc. can be mentioned, for example. These sensitizers are kinds, or two or more sorts can use them, mixing.

[0033]The photosensitive composition used in this invention method is the above-mentioned copolymer.

[A]The multifunctional compound of nonaqueous solubility [B]And a nonaqueous solubility photopolymerization initiator Let [C] be an essential ingredient, [A]\*\*[B]\*\*[C]Especially the blending ratio of each ingredient is usual although not limited, [A]Ingredient[B]Inside of a total of 100 weight sections with an ingredient, [A]It is preferred that ingredients are 35 to 95 weight section and also 45 to 90 weight section from viewpoints of the ease of carrying out of removal of the resist film after the stability of the water dispersion of the photosensitive composition obtained, the photosensitivity of the tunic produced by electrodepositing, non cohesiveness, and etching, etc.

[0034]Again[C]Especially the quantity of an ingredient is usual although not limited, [A]Ingredient[B]It is preferred from viewpoints of photosensitivity, the hardenability inside a resist film, etc. that they are 0.1 to



15 weight section and also 0.3 to 10 weight section to a total of 100 weight sections with an ingredient.

[0035]Polymerization initiator[C]Especially the quantity of said sensitizer which can be combined and can be used if needed is usual although not limited, [A]Ingredient[B]They are five or less weight sections to a total of 100 weight sections with an ingredient.

[0036]In this invention method, it is a photosensitive composition, [A]\*\*[B]It reaches. [C]Although an ingredient is used as an essential ingredient and a sensitizer is contained if needed, colorant, such as a color and paints, an inorganic filler, a plasticizer, thermal polymerization inhibitor, a fluid regulator, a surface-active agent, etc. can be contained if needed.

[0037]In this invention method, the above-mentioned photosensitive composition can be used as a water-soluble or water-dispersion electrodeposition paint bath neutralization and by aquosity-izing. With the alkali after mixing each ingredient as the aquosity-ized method, for example [A]How to add water gradually and prepare to the predetermined solution or water dispersion of temperature, neutralizing a part or all of carboxyl groups that is contained in an ingredient, and agitating this mixture, Or the method of preparing so that the mixture concerned may be gradually added to underwater [ which is agitated ] and it may become the predetermined solution or water dispersion of concentration, The method of making it into solution or a water dispersion in a similar way with having described above the mixture of each ingredient which adds underwater the base substance used for neutralization, and is not neutralized by an alkali, or was neutralized selectively, etc. are mentioned.

[0038]It is a copolymer if in charge of preparation of the above-mentioned electrodeposition paint bath. It may be used as a resin solution which could use it as it is, could use [A] in the form of the resin solution which the reaction solvent mixed, having carried out desolventization, and replaced the reaction solvent by other organic solvents if needed. An organic solvent may be added if needed.

[0039]As an organic solvent in an electrodeposition paint bath, it is a copolymer. Said hydrophilic solvent and hydrophobic solvent which are the reactional solvents which can be used at the time of manufacture of [A], Ethylene glycol, the diethylene glycol which are useful for control of the film formation at the time of electropainting, Alcohol of glycols, such as propylene glycol and dipropylene glycol, and the carbon numbers 5-18, mono- \*\* with phenol or substitution phenols --- diether; --- solvents (increase --- a film solvent), such as aliphatic series monoalcohol of the carbon numbers 5-18, benzyl alcohol, and glycol of the carbon numbers 4-10, can be mentioned.

[0040]As an organic solvent in an electrodeposition paint bath, it is a hydrophilic organic solvent, [A]\*\*[B]It reaches. [C]20-100 weight-section use is usually preferably carried out by 200 or less weight sections to solid content total quantity 100 weight section of an ingredient --- a hydrophobic solvent --- and --- increase --- a film solvent --- both total quantity [A]\*\*[B]It reaches. [C]0-30 weight-section use is usually preferably carried out by 50 or less weight sections to solid content total quantity 100 weight section of an ingredient. These organic solvents are independent respectively, or two or more sorts can use them, mixing.

[0041]As an alkali used for neutralization, it is a copolymer in preparation of an electrodeposition paint bath. [A]What is necessary is just a thing which neutralizes an inner carboxyl group, is made to ionize underwater, and makes easy aqueous-izing of a photosensitive composition, or moisture powder-ization, For example, trimethylamine, triethylamine, N,N-dimethylamino ethanol, Inorganic bases, such as organic amine, such as monoethanolamine, N-methylethanol amine, dipropyl amine, morpholine, and methyl morpholine, sodium

hydroxide, and a potassium hydrate, can be mentioned. As for these alkalis, it is preferred that it is usually the range of 0.3–1.0 Eq to 1 Eq of carboxyl groups usually contained in a photosensitive composition from points, such as the stability of an electro-deposition bath, electropainting efficiency, the smooth nature of the tunic obtained, and homogeneity. These alkalis are independent, or two or more sorts can use them, mixing.

[0042]The manufacturing method of the resist pattern of this invention and the manufacturing method of an etching pattern which use the above-mentioned electrodeposition paint bath for below are described in detail.

[0043]In the manufacturing method of the resist pattern of this invention, the surface immerses the base (it is hereafter called a "conductive base" for short.) covered with the conductive film in said electrodeposition paint bath, and a photosensitive tunic is formed on the conductive base surface by energizing and electrodeposing between counter electrodes.

[0044]As a conductive base, for example A glass fiber strengthening epoxy resin board, a polyimide film, On insulating substrates, such as a ceramics plate, conductive metal tunics and indium oxide, such as copper, Conductive oxide tunics, such as tin oxide and antimony oxide, electroplating, the laminating method, What was formed by the method which combined a gaseous phase method, a sol gel process, or them, Or a conductive metal plate or foil, such as the base (through hole board) which dug the hole to those conductive bases and carried out conductive processing of the inside of a hole by methods, such as plating, copper, iron, aluminum, nickel, or those alloys, etc. can be used.

[0045]As an energizing method, both the constant voltage anodizing process which impresses fixed voltage the galvanostatic process which impresses constant current density what is called a slow start method you change voltage or current density in inclination in early stages of energization, and make it result in predetermined voltage or current density the method which combined these energizing methods, etc. are applicable. As for the voltage to impress, a  $10 - 250 \text{ mA/dm}^2$  grade and the resistance welding time of 20–300V, and current density are usually 10 seconds – about 10 minutes at the time of a stationary state. As for the thickness of the photosensitive tunic formed by electropainting, it is preferred that it is 3–1,000 micrometers (at the time of desiccation).

[0046]After forming a photosensitive tunic by electropainting, a conductive base can be pulled up from an electrodeposition paint bath, and rinsing and drainer desiccation are usually performed. It is preferred to usually perform drainer desiccation in ordinary temperature –120 °C from a point of drying property and the development nature after exposure.

[0047]On the photosensitive tunic produced by performing it above, Necessity may be accepted for prevention of the hardening inhibition by protection of a photosensitive tunic, and oxygen at the time of exposure, and the tunic of water soluble resin (it may name generically and may be called water soluble resin), such as resin dissolved or distributed in water by neutralization and polyvinyl alcohol, may be made to form by about about 0.5–10-micrometer thickness. When using the direct writing method which irradiates with active light on the photosensitive tunic concerned directly without a photo mask especially as an exposing method, it is preferred to make the tunic of the water soluble resin which contains 25 or more weight sections of high polyvinyl alcohol of oxygen interception nature in solid content 100 weight section form.

[0048]It glares by the publicly known method of irradiating the photosensitive tunic which does not form or form the tunic of water soluble resin if needed [ above-mentioned ] in the shape of [ desired ] a picture by the above-mentioned direct writing method via NEGAFOTOMASUKU which has a picture of a request of active light, and an exposure part is stiffened. Especially as active light, although not limited, active light, an argon-laser-radiation line, sunlight, etc. which are generated by an ultrahigh pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, a xenon lamp, metal halide lamp, etc. can be mentioned.

[0049]Subsequently, negatives can be developed in the photosensitive tunic hardened in the shape of a picture with publicly known developing methods, such as a method of spraying alkaline aqueous solutions, such as sodium carbonate and meta-silic acid soda, and the method of immersing in an alkaline aqueous solution. When the tunic of water soluble resin is formed on the photosensitive tunic, the tunic of water soluble resin is removed in the case of this development. Of a development, the unexposed part of a photosensitive tunic is removed and a picture-like resist pattern is formed.

[0050]The conductive base which has the resist pattern produced by performing it above An etching reagent with alkaline publicly known etching reagents, such as acidic etchant, such as a cupric chloride system and a ferrous chloride system, or ammonia/ammonium chloride series, etc., An etching pattern can be formed by making it contact by a spray method, dip coating, etc., removing the conductive film which it was not covered with the resist on a conductive base, i.e., was exposed, accepting necessity, and rinsing and carrying out drainer desiccation.

[0051]The conductive base which has the etching pattern produced by performing it above, By making alkaline aqueous solutions, such as caustic alkali of sodium and caustic potash, contact if needed, necessity can be accepted, it rinses, and the resist tunic which remains on a pattern can be removed and the base which has an electric conduction pattern which is an etching pattern can be obtained [ drainer desiccation is carried out and ].

[0052]

[Effect of the Invention]The manufacturing method of the resist pattern and etching pattern which become this invention, Since [ that the stability of an electropainting bath is very high, and the developing solution-proof nature of the tunic which was exposed and was hardened and etching-reagent-proof nature are very high ] working condition width is large, the resist pattern and etching pattern of high resolution, high-reliability, and high pattern reproducibility can be easily formed on a base.

[0053]

[Example]An example explains this invention still more concretely. Hereafter, each of "parts" and "%" shall be based on a weight reference.

[0054]Copolymer The example of manufacture composition 1 churning machine of [A], a flowing-back cooler, a monomer dropping device, a thermometer, the inside of the flask provided with the nitrogen gas entrainment device — propylene glycol monomethyl ether (the after-mentioned table 1 and a table — 2 inside) 400 copies written as "Y-1", and ethylene glycol monobutyl ether (the after-mentioned table 1 and a table — 2 inside) It heats to 110 \*\*, putting in 115 copies written as "Y-2", and flowing nitrogen gas, Require 2 hours and the solution which mixed uniformly the monomer and polymerization initiator in the after-mentioned table 1 maintaining at this temperature is dropped, After holding to this temperature for 2 hours, it required for 30 minutes by having made five copies of powdered 2,2'-azobis isobutyronitrile into the

additional catalyst, and, in addition, aged by having maintained at this temperature further for 2 hours gradually, and the resin solution of molecular weight about 66% of about 23,000 solid content was obtained. [0055] It changes into a solvent presentation as the solvent first blended into the synthetic example 2 - 5 flasks is shown in the after-mentioned table 1, Except carrying out, it carried out like the synthetic example 1 and various resin solutions were obtained as it changed into the thing as the mixed solution of the dropped monomer and a polymerization initiator is shown in Table 1 and reaction temperature was shown in Table 1 (the kind of additional catalyst and quantity are the same as the synthetic example 1). The number average molecular weight, the resin acid value, hydroxyl value, and Tg point of the obtained resin are shown in Table 1. The resin solution obtained in the synthetic examples 9-16 is used for comparative examples.

[0056]

[Table 1]

表1

合 成 例 No.			1		2	3		4	5	6	7	8			
溶 剤			種 類 量 (部)		Y-1 400	Y-2 115	Y-1 1,000	Y-3(注1) 350	Y-4(注2) 79	Y-2 515	Y-1 515	Y-1 515	Y-1 515	Y-3 360	Y-4 79
(a)	メチルメタクリレート エチルメタクリレート プロピルメタクリレート メチルアクリレート				457		454  265	257		336	125 125 250	402 402	460	125  187.5	
(b)	アクリル酸 メタクリル酸				110		40	143		126	125	80 13	172	125	
(c)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート				129		132 99	171		202	125	103	138	125	
(d)	n-ブチルメタクリレート i-ブチルメタクリレート t-ブチルメタクリレート スチレン イソボルニルアクリレート M-1 (注3) M-2 (注4) M-3 (注5)		228  76					143  286		252  84	125 125		230	125  187.5	
重合開始剤 (モノマーとの混合溶液中)			種 類 量 (部)		J-1(注6) 35		J-2(注7) 60	J-2 35		J-1 75	J-3(注8) 20	J-1 35	J-1 10	J-2 25	
反応温度 (℃)					110		120	115		120	100	105	100	115	
樹 脂 性 状	数平均分子量 樹脂酸価 水酸基価 Tg点 (℃)		21,000 85 56 75		16,500 31 96 50		24,500 111 74 48	18,600 98 87 71		32,000 97 54 49	25,500 71 40 34	56,000 134 60 75	35,000 97 54 47		

[0057]

[Table 2]

表1 (続き)

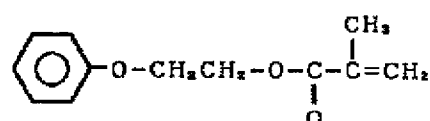
合 成 例 No.		9	10	11	12	13	14	15	16
溶 剤		Y-1 429	Y-2 515	Y-1 515	Y-2 515	Y-2 515	Y-1 515	Y-1 515	Y-1 515
種 類 量 (部)									
(a)	メチルメタクリレート エチルメタクリレート プロピルメタクリレート メチルアクリレート	435	601	98	574	526	317	459	345
(b)	アクリル酸 メタクリル酸	217	23	117	123	145	114	138	115
(c)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	130	225	228	139	197	316	35	195
(d)	n-ブチルメタクリレート 1-ブチルメタクリレート t-ブチルメタクリレート	218	150	212 130 215		132	253	368	
	2-エチルヘキシルアクリレート エチルアクリレート				164				345
重合開始剤 (モノマーとの混合溶液中)		J-3 20	J-2 80	J-1 35	J-1 10	J-2 80	J-3 20	J-1 35	J-3 30
反応温度 (°C)		100	125	105	100	125	105	105	100
樹 脂 性 状	数平均分子量	32,500	15,500	26,500	55,000	16,500	31,000	25,500	28,000
	樹脂酸価	169	18	91	96	94	89	108	86
	水酸基価	56	97	98	60	85	136	15	84
	Tg点 (°C)	77	78	64	61	109	75	67	13

[0058]the inside of Table 1 — it can set (\*\*)— it is as follows, respectively.

(Note 1) Y-3:ethylene-glycol-monoethyl-ether (notes 2) Y-4:n-butanol (notes 3) M-1 : the polymerization nature monomer whose Tg point expressed with a following formula is about 41 \*\*

[0059]

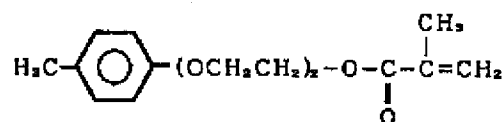
[Formula 3]



[0060](Note 4) M-2 : the polymerization nature monomer whose Tg point expressed with a following formula is about 23 \*\*

[0061]

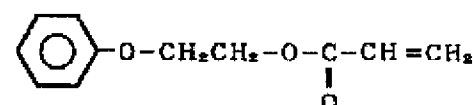
[Formula 4]



[0062](Note 5) M-3 : the polymerization nature monomer whose Tg point expressed with a following formula is about 14 \*\*

[0063]

[Formula 5]



[0064](Note 6) J-1:2,2'-azobis isobutyronitrile (notes 7) J-2:t-butyl peroxyoctoate (notes 8) J-3: — benzoyl peroxide

[0065]After agitating until it adds 6.7 copies of triethylamines to 100 copies (they are 66 copies in the amount of resin solid content) of resin solutions obtained in the example 1 of example of manufacture manufacture 1 composition of the electrodeposition paint and becomes uniform, 40 copies of trimethylolpropane triacrylate (all over the after-mentioned table 2, it is written as "B-1"), N,N'-tetramethyl 4,4'-diaminobenzophenone which is a photopolymerization initiator (all over the after-mentioned table 2.) After agitating until it adds 15 copies of solutions which dissolve five copies written as "C-1" in ten copies of propylene glycol monomethyl ether (it is written as "Y-1" all over the after-mentioned table 2) and becomes uniform, Stirring this mixture with a high speed mixer (number of rotations of 600 rpm), deionized water of 208 copies was added gradually and the water dispersion of about 30% of solid content was obtained. Deionized water was added to this water dispersion, and it adjusted to 10% of solid content, and was considered as the electrodeposition paint.

[0066]The water dispersion of 25 to 35% of solid content was obtained like the example 1 of manufacture except considering it as the combination presentation shown in the example 2 of manufacture — the 18 after-mentioned table 2. In the example of manufacture which blends a sensitizer, the sensitizer was used for the solvent with the photopolymerization initiator, having dissolved. Deionized water was added to the obtained water dispersion, it adjusted to 10% of solid content, and each electrodeposition paint was obtained. Each electrodeposition paint of the examples 9-18 of manufacture is used for comparative examples. The solid content (%) and the copolymer of a water dispersion before adjusting all over Table 2 at 10% of solid content [A]Multifunctional compound[B]The rate of a compounding ratio [A]/[B]A (solid content weight ratio) is indicated.

[0067]An electrodeposition paint liquid condition and the electrodeposited characteristic after settling and storing according to a sealed state for 90 days at the first stage and 40 \*\* about each electrodeposition paint obtained in the examples 1-18 of manufacture were examined. A test result is indicated to Table 2. These examinations were done in accordance with the following method.

[0068]Electrodeposition-paint liquid condition: Existence, such as sedimentation of the liquid condition of the electrodeposition paint liquid after the first stage and storage, separation, and gelling, was investigated. That abnormalities are not accepted to be to a liquid condition was displayed as O.

[0069]The electrodeposited characteristic: Electropainting was performed to the copper-clad board which laminated 35-micrometer copper foil to the 1.6-mm-thick glass epoxy board with the galvanostatic process on current density 60 mA/dm<sup>2</sup> and the conditions for electrodeposited time 2 minutes by 25 \*\* of bath temperature about the electrodeposition paint liquid after the first stage and storage. The last voltage at this time, thickness, and a painted-surface state were evaluated. It rinsed about the painted-surface state and visual observation was carried out about what carried out drainer desiccation. What abnormalities are not accepted to was displayed as O.

[0070]

[Table 3]

表2

製造例No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂溶液	種類 (合成例No.) 量 (部)	1 100	2 100	3 100	4 100	5 100	6 100	7 100	8 100	9 100
多官能化合物 [B]	種類 量 (部)	B-1 40	B-2(注9) 7.5	B-3(注10) 20	B-4(注11) 30	B-1 20	B-2 15	B-1 50	B-1 20	B-1 80
光重合開始剤 [C]	種類 量 (部)	C-1 5.0	C-2(注12) 5.0	C-3(注13) 2.5	C-4(注14) 4.0	C-1 4.0	C-2 3.0	C-1 10	C-1 5.0	C-1 5.0
増感剤	種類 量 (部)			Z-1(注15) 1.5	Z-2(注16) 1.0					
溶 剤	種類 量 (部)	Y-1 10	Y-2 10 Y-4 10	Y-5(注17) 15	Y-6(注18) 20	Y-1 5 Y-2 10	Y-1 10 Y-7(注19) 5	Y-8(注20) 15	Y-7 5	Y-1 10
中和剤	種類 量 (部)	U-1(注21) 6.7	U-2(注22) 2.4	U-3(注23) 2.7	U-1 5.5	U-1 3.8	U-1 6.5	U-1 6.2	U-1 5.5	U-1 7.9
脱イオン水 量 (部)		208	103	127	174	150	101	179	181	300
水分散液の固形分 (%) [A]/[B] 配合比率		30 62/38	25 87/13	35 78/22	30 69/31	30 77/23	35 82/18	35 57/43	30 78/22	30 45/55
試験結果特性	電着塗料液状態	初期 貯蔵後	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ 沈降
	電着初期	最終電圧 (V) 膜厚 (μm) 塗面状態	52 16 ○	58 18 ○	48 19 ○	38 15 ○	63 18 ○	55 17 ○	40 20 ○	49 16 ○ 粘着性有
	貯蔵後	最終電圧 (V) 膜厚 (μm) 塗面状態	55 15 ○	58 18 ○	48 19 ○	38 16 ○	63 18 ○	57 17 ○	42 19 ○	- - -
	貯蔵後	最終電圧 (V) 膜厚 (μm) 塗面状態	55 15 ○	58 18 ○	48 19 ○	38 16 ○	63 18 ○	57 17 ○	42 19 ○	- - -

[0071]

[Table 4]

表2 (続き)

製造例No.		10	11	12	13	14	15	16	17	18
樹脂溶液	種類 (合成例No.) 量 (部)	1 100	9 100	10 100	11 100	12 100	13 100	14 100	15 100	16 100
多官能化合物 [B]	種類 量 (部)	B-1 2.5	B-3 20	B-4 15	B-1 20	B-1 20	B-1 20	B-1 20	B-1 20	B-1 20
光重合開始剤 [C]	種類 量 (部)	C-1 1.5	C-3 2.5	C-4 4.0	C-1 5.0	C-1 5.0	C-1 5.0	C-1 5.0	C-1 5.0	C-1 5.0
増感剤	種類 量 (部)		Z-1 1.5	Z-2 1.0						
溶 剤	種類 量 (部)	Y-2 10 Y-4 10	Y-5 15	Y-6 20	Y-1 10 Y-2 10	Y-1 10 Y-4 5	Y-5 10 Y-2 10	Y-1 10 Y-7 10	Y-1 10 Y-2 10	Y-1 10
中和剤	種類 量 (部)	U-1 4.3	U-1 4.9	U-1 1.9	U-1 5.4	U-1 5.4	U-1 5.4	U-1 4.6	U-1 6.2	U-1 4.6
脱イオン水 量 (部)		105	125	145	153	115	110	110	109	100
水分散液の固形分 (%) [A]/[B] 配合比率		30 95.4/3.6	35 78/22	30 82/18	30 77/23	35 77/23	35 77/23	35 77/23	35 77/23	35 77/23
試験結果特性	電着塗料液状態	初期 貯蔵後	○ ○	○ ○	少し沈降 沈	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
	電着初期	最終電圧 (V) 膜厚 (μm) 塗面状態	76 17 ○	81 16 ○	42 17 ○	53 18 ○	63 16 ○	87 18 ○	48 21 ○	61 17 ○
	貯蔵後	最終電圧 (V) 膜厚 (μm) 塗面状態	78 15 ○	92 14 ○	- - -	55 17 ○	65 15 ○	93 17 ○	50 23 ○	63 15 ○
	貯蔵後	最終電圧 (V) 膜厚 (μm) 塗面状態	78 15 ○	92 14 ○	- - -	55 17 ○	65 15 ○	93 17 ○	50 23 ○	45 18 ○

[0072] the inside of Table 2 — it can set (\*\*) — it is as follows, respectively.

(Note 9) B-2: — the dipentaerythritol pentaacrylate (notes 10) B-3 — :ditrimethylolpropanetetraacrylate

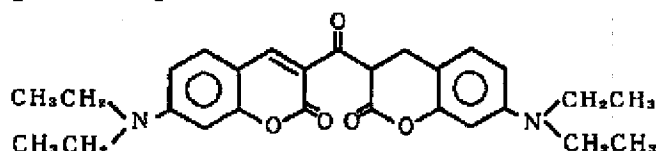
(notes 11) B-4:pentaerythritol tetraacrylate (notes 12) C-2:2-methyl-1- [4-(methylthio) phenyl]

The-2-morpholino propanone- 1. (Note 13) C-3:p-isopropyl-alpha-hydroxy isobutyl phenon (notes 14)

C-4:3,3' and 4,4'-tetrakis (t-butyldioxy carbonyl) benzophenone (notes 15) Z-1:diethylthio xanthone (notes 16) Z-2 : the compound expressed with a following formula

[0073]

[Formula 6]



[0074]Y-5 : (Note 17) Propylene glycol monobutyl ether. Y-6 : (Note 18) Propylene glycol monophenyl ether.

Y-7 : (Note 19) The cable address Y-1 of the solvent in the benzyl alcohol (notes 20) Y-8:cyclohexanone (notes 21) U-1:triethylamine (notes 22) U-2:dimethylamino ethanol (notes 23) U-3:caustic potash table 2, Y-2, Y-3. And Y-4 has the same meaning also all over Table 1, respectively.

[0075]The degree of bath temperature of the electrodeposition paint obtained in the example 1 of manufacture to the copper-clad board which laminated 35-micrometer copper foil to the glass epoxy board with an example 1 thickness of 1.6 mm was 25 \*\*, and the above-mentioned substrate was immersed during the bath concerned, it was considered as the anode, a direct current of current density 60 mA/dm<sup>2</sup> was impressed between counter electrodes, and electrodeposition was performed for 2 minutes. Subsequently, it rinsed, the drainer was dried for 10 minutes at 80 \*\*, and the resist application board was obtained. A line/space = via the negative film made from polyethylene terephthalate which has 30/30, 50/50, 75/75, 100/100, 125/125, 150/150, and a 200/200micrometer/micrometer pattern. It glared by light exposure 30 mJ/cm<sup>2</sup> using the ultrahigh pressure mercury lamp by contact printing. Subsequently, negatives were developed by having sprayed 1% of sodium carbonate solution at predetermined time and a predetermined temperature, and the resist pattern was obtained. Subsequently, the cupric chloride system etching reagent performed the substrate which has the obtained resist pattern, and it etched at 50 \*\*. Etching obtained the 1.2 times as many time deed etching pattern as time required for copper of said copper-clad board which has not applied resist to be removed thoroughly.

[0076]In Examples 2, 3, 5-7, the comparative examples 1-3, and five to 10 Example 1, except using an electrodeposition paint given in the after-mentioned table 3 instead of the electrodeposition paint obtained in the example 1 of manufacture as an electrodeposition paint, it carried out like Example 1 and the resist pattern and the etching pattern were obtained.

[0077]In Example 4 and comparative example 4 Example 1, the electrodeposition paint indicated to the after-mentioned table 3 instead of the electrodeposition paint obtained in the example 1 of manufacture is used as an electrodeposition paint. After forming a photopolymer tunic, it is immersed in the PVA solution of 12% of solid content, and the cover coat tunic of 2 micrometers of thickness is formed on a photopolymer tunic. And the above-mentioned cover coat tunic on the formed photopolymer tunic instead of exposing via a negative film on a photopolymer tunic by an Ar ion laser with a wavelength of 488 nm. Except drawing the same pattern as Example 1 by light exposure 5 mJ/cm<sup>2</sup> using a direct writing machine, it carried out like Example 1 and the resist pattern and the etching pattern were obtained.

[0078]The developing conditions in development sex-test above-mentioned each example and a



comparative example are the developing temperature of 25 \*\*, 30 \*\*, 35 \*\*, and 40 \*\*, and were made into developing time 30 seconds, 60 seconds, 90 seconds, 120 seconds, 150 seconds, and 180 seconds, respectively. The test result of development nature when negatives are developed with these monograph affairs is shown in Table 3. In Table 3, the case where W and a line flow generated the case where A and resist milk the case where there are O and a residual membrane about the case where abnormalities are not observed in a resist pattern was set to B, and the maximum pattern width (micrometer) which a line flow produces on the left was displayed.

[0079]The test result about etching-proof nature when it etches by an etching condition [ in / for the resist pattern produced by performing the etching-proof sex-test above-mentioned development / each example and a comparative example ] is shown in Table 4. In Table 4, the following display has a meaning of the following.

O : there are not a short circuit and an open circuit and, in streak reproducibility, a less than [ \*\*30% ]

S:short circuit arises to a photomask pattern. The maximum space width (micrometer) which a short circuit produces on the left of S is displayed.

P: An open circuit arises. The maximum line width (micrometer) which an open circuit produces on the left of P is displayed.

Z: although an open circuit is not produced, produce a poor streak (a streak is remarkable — it being uneven and becoming thin). The maximum line width which does not produce a poor streak on the left of Z is displayed.

[0080]The inside of the etching pattern produced by doing the etching-proof [ measurement ] sex test of an etching factor, The line/space which carried out the development for 90 seconds about Examples 1-8 and the comparative example 10 with the developing temperature of 25 \*\*, 30 \*\*, 35 \*\*, and 40 \*\* are 100 micrometers. The section of the portion which is /100micrometer was observed and the etching factor estimated the etching state. What has a large absolute value of an etching factor is good. The range of each length of the base in the section (trapezoidal shape) of a copper pattern was 100\*\*5 micrometers. The value of an etching factor is shown in Table 5.

etching factor =  $h/ah$ : — height a: of the section in a copper pattern — a (base-top chord) / 2 of the section in a copper pattern

[0081]

[Table 5]

表3 (現像性)

			実 施 例								比 較 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
電着塗料 (製造例No.)			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
現 像 条 件	25℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A	A	○	A	○	A	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A	A	○	A	○	A	○
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A	A	○	A	○	A	○
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A	A	○	A	○	A	○
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	○	○	A	○	A	○	A	○
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	○	○	○	50B	A	○	A	W
	30℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A	A	○	A	○	A	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A	A	○	A	○	A	○
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	W	A	A	○	A	○	A	W
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100B	30B	○	A	W	A	○	A	W
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100B	50B	○	○	50B	A	W	○	W
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	125B	100B	○	○	100B	A	W	○	W
	35℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A	A	○	A	○	A	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	W	A	A	○	A	○	A	W
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	30B	○	A	W	A	○	A	W
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100B	50B	○	○	50B	A	W	○	W
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	125B	100B	○	○	100B	○	50B	○	W
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	150B	100B	○	○	150B	○	100B	○	W
	40℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	W	○	A	○	A	W	A	W
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100B	50B	○	○	○	A	W	A	W
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	200B	50B	○	○	50B	○	W	○	W
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	100B	○	○	100B	○	50B	○	W
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	125B	○	○	125B	○	100B	○	W
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	200B	○	○	200B	○	125B	○	W

[0082]

[Table 6]

表4 (耐エッチング性)

			実 施 例								比 較 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
電着塗料 (製造例No.)			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
現 像 条 件	25℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	S	○	30Z	-	-	○	-	○	-	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	S	○	50P	-	-	○	-	○	-	○
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	S	○	60P	-	-	30Z	-	○	-	○
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	-	-	50Z	-	○	-	30Z
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	○	-	50Z	-	○	-	50Z
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	○	-	100Z	-	50P	-	100Z
	30℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	30P	-	-	○	-	○	-	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	-	-	50Z	-	○	-	○
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	100P	-	-	50Z	-	○	-	50Z
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	100P	○	-	100P	-	50P	-	100Z
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	150P	○	○	100P	-	100P	○	100P
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	125P	150P	○	○	150P	-	100P	○	100P
	35℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	-	-	50Z	-	○	-	30Z
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	-	-	50Z	-	○	-	50Z
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	100P	○	-	100P	-	30P	-	50Z
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	100P	○	○	100P	-	50P	○	50P
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	125P	150P	○	○	150P	○	100P	○	100P
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	150P	150P	○	○	150P	○	150P	50Z	150P
	40℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	50P	○	-	75Z	-	50P	-	50Z
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	100P	○	○	100P	-	50P	-	100Z
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	200P	150P	○	○	100P	○	100P	○	100Z
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	150P	○	○	150P	○	125P	○	125P
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	200P	○	○	150P	○	150P	○	150P
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	200P	○	○	200P	○	200P	50Z	150P

[0083]

[Table 7]

表5 (エッチングファクタ)

現像条件	実 施 例								比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	
25℃ - 90秒	2.8	2.6	2.7	2.9	3.0	2.8	2.7	3.1	2.4
30℃ - 90秒	2.7	2.6	2.7	2.9	2.9	2.7	2.7	3.0	1.6
35℃ - 90秒	2.7	2.5	2.7	2.7	2.8	2.7	2.6	2.9	1.3
40℃ - 90秒	2.6	2.5	2.5	2.7	2.8	2.6	2.6	2.8	0.9

[0084]The coppering thickness of the example 9 surface is 45 micrometers, and 0.3mmphi, 0.45mmphi, It has a through hole of 0.6mmphi and 0.8 mmphi, the wall of this through hole used the bath of the electrodeposition paint obtained in the example 1 of manufacture for the glass epoxy board with a thickness of 1.6 mm by which coppering was carried out, and the resist application board was obtained like Example 1. Subsequently, it irradiates with the ultrahigh pressure mercury lamp changed into the scattered-light state by light exposure 250 mJ/cm<sup>2</sup>, After developing negatives by spraying sodium carbonate solution for 90 seconds at 30 \*\* 1%, it etched like Example 1, and also the resist film which sprays 3% of causticity soda solution for 3 minutes at 50 \*\*, and remains was exfoliated, and the etching pattern from which the resist film was removed was obtained.

[0085]In Examples 10-15 and 11 to comparative example 14 Example 9, except using the electrodeposition paint shown in the following table 6 instead of the electrodeposition paint obtained in the example 1 of manufacture as an electrodeposition paint, it carried out like Example 9 and the etching pattern from which the resist film was removed was obtained.

[0086]It observed about the through hole part of the substrate which has the etching pattern obtained by the through hole plasticity examples 9-15 and the comparative examples 11-14, and the plasticity of the through hole was evaluated. The result is shown in Table 6.

O : the resist which remains inside a through hole is not accepted and abnormalities are not observed in copper of the inside of a through hole, and a substrate face.

R: Survival of resist is observed in the inside of a through hole.

KS: A deficit is observed in some copper in a through hole.

[0087]

[Table 8]

表6

		実 施 例							比 較 例			
		9	10	11	12	13	14	15	11	12	13	14
電 着 塗 料 (製造例No.)		1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	16
スルーホール径	0.3 mmφ	○	○	○	○	○	○	○	○	KS	○	○
	0.45mmφ	○	○	○	○	○	○	○	○	KS	KS	KS
	0.6 mmφ	○	○	○	○	○	○	○	R	○	KS	KS
	0.8 mmφ	○	○	○	○	○	○	○	R	○	KS	KS

[0088]In Examples 16-23 and comparative example 15 Example 1, a light exposure is changed into 250

mJ/cm<sup>2</sup> from 30 mJ/cm<sup>2</sup>, And except using an electrodeposition paint given in the after-mentioned table 7 instead of the electrodeposition paint obtained in the example 1 of manufacture as an electrodeposition paint to be used, it carried out like Example 1 and the resist pattern was obtained.

[0089]In the process in Examples 16-23 and the comparative example 15, sensuous evaluation was performed about the ease of removing when removing a negative film from the photosensitive tunic surface after exposure. An evaluation result is shown in Table 7. The valuation basis is as follows.

O : don't feel resistance.

\*\* : Resistance is sensed a few.

x : When sensing and removing resistance considerably, there is a sound.

[0090]In Examples 24-31 and comparative example 16 Example 16, the resist pattern was similarly formed in the after-mentioned table 7 except using the electrodeposition paint of a statement instead of the electrodeposition paint obtained in the example 1 of manufacture as an electrodeposition paint to be used. In each example, the state of the negative film after performing the 50 continuation above-mentioned process using the respectively same negative film was observed. The evaluation result is shown in the after-mentioned table 8. The valuation basis is as follows.

O Abnormalities[ in :]-less x : dirt is accepted in a negative mask, the slide on an unexposed photosensitive tunic worsens, and alignment becomes difficult.

[0091]

[Table 9]

表7

	実 施 例								比較例
	16	17	18	19	20	21	22	23	15
電 着 塗 料 (製造例No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	14
ネガフィルムの取り除きやすさ	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0092]

[Table 10]

表8

	実 施 例								比較例
	24	25	26	27	28	29	30	31	16
電 着 塗 料 (製造例No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	14
ネガフィルムの状態	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-29979

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033				
C 0 9 D 5/44	PRS			
C 2 5 D 13/06		B		
G 0 3 F 7/027	5 0 2			
7/028				

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-182800

(22)出願日 平成6年(1994)7月11日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 岩沢 直純

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 レジストパターン及びエッチングパターンの製造方法

## (57)【要約】

【目的】 作業条件幅が広く、高解像度、高信頼性、高パターン再現性のある、レジストパターンやエッチングパターンを形成する。

【構成】 [A] (a) C<sub>1</sub> ~<sub>3</sub> アルキルメタクリレート及びアクリル酸メチルから選ばれるモノマー、(b) アクリル酸及び/又はメタクリル酸、及び(c) 水酸基含有重合性モノマーを必須成分とするT<sub>g</sub>点20~100℃、酸価20~150、水酸基価20~120であつてモノマー成分中、モノマー(a)を20重量%以上含有する共重合体50~95重量部、[B] 多官能化合物5~50重量部、及び[C] 光重合開始剤を含有する電着塗料浴にて導電性基体上に感光性被膜を形成した後、画像状に露光、現像処理するレジストパターンの製造方法および更にエッチング処理するエッチングパターンの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (a) 炭素数1～3の一価アルコールのメタクリル酸エステル及びアクリル酸メチルエステルから選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b) アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種のカルボキシル基含有モノマー、(c) 水酸基含有重合性モノマー、及び必要に応じて、(d) そのものから形成されるホモポリマーのガラス転移温度が5℃以上であり、カルボキシル基及び水酸基のいずれをも含有せず且つ上記モノマー(a)以外である重合性モノマーをモノマー成分とするガラス転移温度が20～100℃、酸価20～150、水酸基価20～120であって、モノマー成分中、モノマー(a)を20重量%以上含有する共重合体、

[B] 光重合性不飽和結合を分子中に2個以上有する多官能化合物、及び

[C] 光重合開始剤

を含有し、共重合体[A]と多官能化合物[B]との合計量100重量部中、共重合体[A]が50～95重量部、多官能化合物[B]が5～50重量部である感光性組成物を中和、水性化してなる水溶性又は水分散性の電着塗料浴に、表面が導電性被膜で覆われた基体を陽極として浸漬し、対極との間に通電して電着塗装することにより該基体表面上に感光性被膜を形成した後、該感光性被膜上に活性光線を画像状に照射して露光部を光硬化させ、次いで現像処理によって感光性被膜の未露光部を除去することを特徴とするレジストパターンの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の製造方法によって得られたレジストパターンを有する、表面が導電性被膜で覆われた基体をエッチング液と接触せしめ、該基体上に露出している導電性被膜を除去することを特徴とするエッチングパターンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はレジストパターンの製造方法及びそれを用いたエッチングパターンの製造法に関する。更に詳しくは、プリント回路板などの製造に際し、電着法により導電性基体上に感光性被膜を形成、露光現像によりレジストパターンを形成するレジストパターン製造方法及び当該レジストパターンをエッチングレジストとしてエッチングを行なってエッチングパターンを製造する方法に関する。本発明においてエッチングパターンは、現像後、残存レジスト被膜を除去する前のエッチングパターン、および残存レジスト被膜を除去した後の導電パターンであるエッチングパターンのいずれをも意味する。

## 【0002】

【従来の技術およびその課題】プリント回路板等の製造の為に回路などのパターンを基板上に形成するに際しては、まず銅張り積層板のような導電性基体上に感光性樹

脂被膜を形成し、次いで活性光線を画像状に照射し、現像処理してレジストパターンを得、更に露出した導電性被膜をエッチング液で除去してエッチングパターンを形成し、さらに必要に応じて残存樹脂被膜を除去して導電パターンを形成することが一般的に行なわれている。

【0003】従来、感光性樹脂被膜の形成方法としては感光性樹脂組成物の溶剤溶液（溶液型レジスト）をロールコーター、カーテンフローコーター等により導電性基体上に塗布することにより形成する方法が取られていたが、これらの方法ではスルーホール内に感光性樹脂被膜を形成することが出来ず、スルーホールを有する回路基板等に適用する場合には予め当該スルーホールを熱や光硬化性のインクで塞いでおく必要がありそのために多くの工数が必要となり生産性が著しく悪く、またスルーホールを塞ぐのに使用したインクにより導電性基体表面が汚染される危険性があり、このために形成されるレジストパターンの信頼性が低下しやすいなどの欠点がある。

【0004】また、粘着性のある感光性樹脂層をポリエチレンテレフタレート等の紫外線を透過するフィルム上に形成し、当該粘着性樹脂層を導電性基体上に積層した後、前述したポリエチレンテレフタレート等のフィルムを通して活性光線を画像状に照射してレジストパターンを形成する所謂ドライフィルムレジスト法も広く用いられている。

【0005】しかしながら、この方法に於いては活性光線の照射がポリエチレンテレフタレートなどのフィルムを通して行なわれるため、このフィルム通過時の光の屈折による影響が大きくなり、得られるレジストパターンの精度が低下し、パターンの解像力の低下を生じ高密度回路パターンの形成が困難になること、又スルーホール部についてはスルーホール上にテント上に形成されたレジスト被膜によりスルーホール内部の導電体をエッチング液より保護しているが、このレジスト被膜は往々エッチング工程中に剥離したり、被膜端からエッチング液がスルーホール内部に侵入するおそれがありスルーホール形成の信頼性が低い。信頼性を高める為にはスルーホールの周りの所謂ランドを大きく取る必要があるが、高密度回路パターンの形成が困難になるなどの欠点がある。

【0006】近時、回路パターンの細密化、スルーホールの小径化にともない、また上記欠点を解決するために特開昭50-17827、特開昭48-47535、特開昭61-198795、特開昭62-262855号等の各公報に感光性樹脂被膜を電着法で形成する方法が提案されている。即ち、これらの方法によれば溶液型レジストと同様な膜厚の感光性樹脂被膜を導電性基体上に極めて均一に形成出来ると同時にスルーホール内部も樹脂被膜で被覆することが出来るので、高いレジストパターン精度、解像度、スルーホール形成信頼性が得られ、高密度プリント回路基板、特にスルーホール付き回路基板の製造方法として優れている。更に、これらの方法に

より形成された感光性樹脂被膜は基体への密着性、基体表面の凹凸への追従性が良好である、塗液が水溶性である為に作業環境の汚染、火災の危険などの問題点もないという利点がある。

【0007】しかしながら、上記公報記載の電着法において使用される感光性樹脂組成物としては不飽和結合を導入した樹脂を主成分とした物が一般的であるが、樹脂の合成法が複雑で、かつ製造に長時間を要する為コスト高になる。これらの組成物の特性は主として樹脂によって決まる為、使用条件等の変化に合わせて特性を調整するのにも樹脂そのものを変える必要があり、製造現場での条件変動などに対する対応を迅速に行なうのが難しい等の問題点がある。

【0008】近年、不飽和基を含まない樹脂（飽和樹脂）にエチレン性不飽和化合物を混合した組成物が特開平3-100185号公報などで提案されている。この公報においては飽和樹脂のモノマー成分に特定のアクリレートモノマー（2-エチルヘキシルアクリレート）を必須成分として使用することにより水分散安定性に優れ、現像時間変動許容性が高く、高解像度、高密着性のレジストパターンが得られることが記載されている。

【0009】しかし、当該組成物を使用した場合現像時間変動許容性は高くなるが、現像温度変動許容性はまだ不十分であり現実の製造現場での管理が難しい、エッチング耐性がライン/スペース=50 $\mu$ m/50 $\mu$ m以下の様な非常に高密度なエッチングパターンを得る為にはまだ不十分でありパターンの断線、パターン形状の異常等を生じ易い、電着された感光性樹脂被膜硬度が十分でなく、露光時に当該被膜上に画像状に活性光線を照射する為のフォトマスクとして例えば一般的に用いられているポリエチレンテレフタレート製のフォトマスクをあてがい被膜上の所定の位置に当該フォトマスクを装着する時にフォトマスクと被膜との滑り性が悪く位置合わせが難しい、露光前に真空ラミネーター等によりフォトマスクと当該被膜とを密着させ、次いで露光を行なった後、フォトマスクを被膜より引き剥がす時に未露光部分の被膜の一部がフォトマスクに転写されフォトマスクを汚染することがあるという問題点がある。

【0010】そこで本発明者らは、上記した問題がなく、電着塗装浴の安定性が良好で、また露光され硬化した被膜の耐現像液性、耐エッチング液性が良好で作業条件幅が広く、高解像度、高信頼性、高パターン再現性のある、レジストパターンやエッチングパターンを形成する方法について鋭意研究の結果、本発明に到達した。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、1.

【A】 (a) 炭素数1~3の一価アルコールのメタクリル酸エステル及びアクリル酸メチルエステルから選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b) アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種のカルボキシル

基含有モノマー、(c) 水酸基含有重合性モノマー、及び必要に応じて、(d) そのものから形成されるホモポリマーのガラス転移温度が5℃以上であり、カルボキシル基及び水酸基のいずれをも含有せず且つ上記モノマー(a)以外である重合性モノマーをモノマー成分とするガラス転移温度が20~100℃、酸価20~150、水酸基価20~120であって、モノマー成分中、モノマー(a)を20重量%以上含有する共重合体、

【B】 光重合性不飽和結合を分子中に2個以上有する多官能化合物、及び

【C】 光重合開始剤

を含有し、共重合体【A】と多官能化合物【B】との合計量100重量部中、共重合体【A】が50~95重量部、多官能化合物【B】が5~50重量部である感光性組成物を中和、水性化してなる水溶性又は水分散性の電着塗料浴に、表面が導電性被膜で覆われた基体を陽極として浸漬し、対極との間に通電して電着塗装することにより該基体表面上に感光性被膜を形成した後、該感光性被膜上に活性光線を画像状に照射して露光部を光硬化させ、次いで現像処理によって感光性被膜の未露光部を除去することを特徴とするレジストパターンの製造方法に関する。

【0012】また本発明は、2. 上記項1記載の製造方法によって得られたレジストパターンを有する、表面が導電性被膜で覆われた基体をエッチング液と接触せしめ、該基体上に露出している導電性被膜を除去することを特徴とするエッチングパターンの製造方法に関する。

#### 【0013】

【作用】以下、本発明のレジストパターンの製造方法に使用する電着塗料浴および電着塗料浴の成分である感光性組成物について詳細に述べる。

【0014】光重合体【A】：モノマー(a)とカルボキシル基含有モノマー(b)と水酸基含有重合性モノマー(c)と重合性モノマー(d)とをモノマー成分とするガラス転移温度が20~100℃、酸価20~150、水酸基価20~120であって、モノマー成分中、モノマー(a)を20重量%以上含有する共重合体である。

【0015】モノマー(a)：上記共重合体【A】のモノマー成分であるモノマー(a)は、炭素数1~3の一価アルコールのメタクリル酸エステル及びアクリル酸メチルエステルから選ばれる少なくとも1種のモノマーである。上記炭素数1~3の一価アルコールのメタクリル酸エステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレートを挙げることができる。これらのメタクリル酸エステルおよびアクリル酸メチルエステルは、単独で又は2種以上混合してモノマー(a)として使用することができる。モノマー(a)はモノマー成分中、20重量%以上、好ましくは25重量%以上

使用される。モノマー (a) の量が20重量%未満では樹脂の親水性が不足して電着塗装性、現像性が低下する。

【0016】カルボキシル基含有モノマー (b) : 上記共重合体 [A] のモノマー成分であるカルボキシル基含有モノマー (b) は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種である。このカルボキシル基含有モノマー (b) は、得られる共重合体 [A] の酸価が20~150、好ましくは25~140となる量的範囲で使用される。得られる共重合体 [A] の酸価が20未満では、得られる樹脂の水分散性が低下し、感光性組成物が沈降、分離しやすくなり、また現像時に残膜を生じやすくなる。一方、酸価が150を超えると電着塗装によって得られる被膜の平滑性が低下し、また現像時の白化やパターンの不良を生じやすくなる。

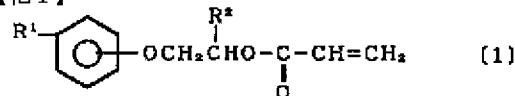
【0017】水酸基含有重合性モノマー (c) : 上記共重合体 [A] のモノマー成分である水酸基含有重合性モノマー (c) の具体例としては、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレートおよび2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレートなどを挙げることができる。これらの単独で又は2種以上混合して使用することができる。この水酸基含有重合性モノマー (c) は、得られる共重合体 [A] の水酸基価が20~120、好ましくは35~100となる量的範囲で使用される。得られる共重合体 [A] の水酸基価が20未満では未露光部の被膜の現像液に対する溶解性が低くなり、現像時間、現像温度に対する許容幅が狭くなる。一方、水酸基価が120を超えると、露光部である硬化被膜の親水性が高くなり、現像時間が少し長くなったり現像温度が少し高くなった場合に硬化被膜に白化や膨潤を生じやすくなるため、現像条件の許容幅が狭くなる。

【0018】重合性モノマー (d) : 上記共重合体 [A] のモノマー成分であるモノマー (d) は、モノマー (d) から形成されるホモポリマーのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>点) が5℃以上であって、前記モノマー (a) 以外の、カルボキシル基及び水酸基のいずれをも含有しないモノマーである。重合性モノマー (d) の具体例としては、例えばn-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレートフェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレートなどのホモポリマーのT<sub>g</sub>点が5℃以上であるメタクリル酸又はアクリル酸のエステル [ここで化合物の語尾の (メタ) アクリレートは、「メタクリレート又はアクリレート」を意味する。以下、同様。] ; アクリロニトリ

ル、メタクリロニトリル; スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン; 下記化学式 [1] 又は [2] で表わされる化合物などを挙げることができ、これらは単独で又は2種以上混合して使用することができる。

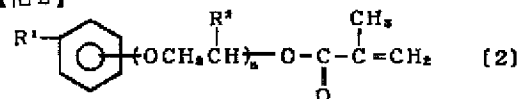
【0019】

【化1】



【0020】

【化2】



【0021】 (上記式 [1] 又は [2] において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表わし、nは1~3の数を表わす。)

【0022】上記重合性モノマー (d) はこのモノマーから得られるホモポリマーのT<sub>g</sub>点が5℃以上であることが必須である。このT<sub>g</sub>点が5℃未満のモノマーを使用すると、得られる共重合体 [A] のT<sub>g</sub>点が20℃以上であっても驚くべきことには、得られる被膜の露光部の現像液に対する耐性が著しく低下し、現像時の現像温度許容幅が著しく狭くなり、又エッチング時にレジスト膜がエッチング液に侵され易く、パターンの断線などの不都合を生じ易くなる。

【0023】上記重合性モノマー (d) としては、得られる感光性組成物の水分散液の安定性の点から特に、前記式 [1] 又は [2] で表わされる化合物が好適である。

【0024】共重合体 [A] は上記したモノマー成分を例えば有機溶媒中でアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、ターシャリーブチルパーオキシオクトエート等の重合開始剤を触媒とした溶液重合法など既知の方法により得ることが出来る。

【0025】用いる有機溶剤は電着塗料に供することを考えて、炭素数1~4のモノアルコール; 炭素数1~3のグリコール; メトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシエタノール、エトキシプロパノール、プロポキシエタノール、プロポキシプロパノール、ブトキシエタノール、ブトキシプロパノール、メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、2-メチル-2-メトキシプロパノールなどの炭素数3~8のモノエーテルモノアルコール; 炭素数1~4のアルコールとジエチレングリコール又はジプロピレングリコールとのモノエーテル; 炭素数1~4のアルコールとエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール又はジプロピレングリコールとのエーテル化合物、



ジオキサン等の親水性溶剤を主成分として用いることが好ましい。トルエン、キシレン、メチルブチルケトン、シクロヘキサノン等の疎水性溶媒を主成分として使用した場合には共重合体合成後当該溶剤の大部分を溜去し、前記親水性溶剤と置換することが必要である。

【0026】本発明において、共重合体〔A〕のT<sub>g</sub>点は、20～100℃、好ましくは25～80℃であり、この範囲となるようにモノマー組成が選択される。このT<sub>g</sub>点が20℃未満では現像時の処理温度が高くなるとパターンを形成すべき硬化被膜の白化が生じ易くなり、またエッチング時にパターンを形成している被膜が熱軟化を生じ、得られたパターンのエッチングファクター（パターン断面の形状精度）が低下するので好ましくない。一方、100℃を超えると現像液に対して被膜の未露光部の溶解性が低下し現像時に膜残りを生じ易くなり、また露光部である硬化被膜が硬くなり過ぎ脆くなるためエッチング時にパターンを形成している被膜が割れたり、剥離したりしやすくなるため好ましくない。

【0027】上記共重合体〔A〕の分子量は特に限定されるものではないが、得られる被膜の機械的強度、電着塗装時の被膜形成速度や電着被膜の平滑性などの電着塗装適性などの観点から、通常、重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）が5,000～200,000の範囲であることが好ましい。

【0028】上記共重合体〔A〕は一種の共重合体のみからなっているもよいし、2種以上の共重合体を混合したものであってもよい。

【0029】多官能化合物〔B〕：光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物であれば特に制限なく使用することができる。化合物〔B〕の具体例としては、例えば多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸をエステル化して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなど；グリシジル基を2個以上含有する化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールエタントリグリシジリエーテルのトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジリエーテルのジ（メタ）アクリレート、フェノールノボラック樹脂類のポリグリシジリエーテル化合物1分子当たり平均2ヶ以上の（メタ）アクリル酸を付加して得られる化合物；無水フタル酸などの多価カルボン酸無水物にエチレン性不飽和基を有する水酸基含有化合物、例えばトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートを付加して得られる1分子中に2ヶ以上の光重合性不飽和結合を有する化合物；又ウレタ

ン骨格を持つポリ（メタ）アクリレート；及びポリエステル骨格を持つポリ（メタ）アクリレート等を挙げることが出来る。これらの化合物は単独で、又は2種類以上の化合物を混合して用いてもよい。

【0030】光重合性開始剤〔C〕：そのもの単独で、又は後述の増感剤との組合せで活性光線を吸収して光重合開始能を発揮するものであれば光重合開始剤〔C〕として使用できる。光重合開始剤〔C〕としては、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、アントラキノン等の芳香族ケトン及びその誘導体、アセトフェノン誘導体、キサントン類、アシルフォスフィンオキサイド誘導体、メタロセン類、パーオキサイド類等公知のものより選ぶことが出来る。

【0031】光重合開始剤〔C〕の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、2-メチルベンゾイン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ジフェニルスルフィド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、ジアセチル、エオシン、チオニン、ミヒラーケトン、アントラセン、アントラキノン、クロロアントラキノン、メチルアントラキノン、アセトフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、p-イソプロピル- $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、メチルベンゾイルフォルメイト、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパノン-1、ベンゾフェノンなどを挙げることができる。これらは単独で又は2種以上混合して使用することができる。

【0032】上記光重合開始剤〔C〕と組合せて使用することができる増感剤は、光重合開始剤〔C〕に光重合開始能を付与するため又は感光性向上のために使用されるものである。上記増感剤としては、例えば芳香族アミン類；ケトクマリン誘導体；クマリン誘導体；メロシアニン色素；エオシン；チオキサントン色素などを挙げることができる。これらの増感剤は一種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0033】本発明方法において使用する感光性組成物は、上記共重合体〔A〕、非水溶性の多官能化合物

〔B〕および非水溶性光重合開始剤〔C〕を必須成分とするものであり、〔A〕、〔B〕、〔C〕各成分の配合割合は特に限定されるものではないが、通常、〔A〕成分と〔B〕成分との合計100重量部中、〔A〕成分が35～95重量部、更には45～90重量部であることが、得られる感光性組成物の水分散液の安定性、電着塗装して得られる被膜の感光性および非粘性ならびにエッチング後のレジスト膜の除去のしやすさなどの観点から好適である。

【0034】また〔C〕成分の量は、特に限定されるも

のではないが、通常、〔A〕成分と〔B〕成分との合計100重量部に対して0.1~15重量部、更には0.3~10重量部であることが感光性およびレジスト膜内部の硬化性などの観点から好適である。

【0035】また、重合開始剤〔C〕と組合せて、必要に応じて使用することができる前記増感剤の量は特に限定されるものではないが、通常、〔A〕成分と〔B〕成分との合計100重量部に対して5重量部以下である。

【0036】本発明方法において感光性組成物は、〔A〕、〔B〕および〔C〕成分を必須成分とし、必要に応じて増感剤を含有するものであるが、更に必要に応じて染料、顔料などの着色剤、無機フィラー、可塑剤、熱重合禁止剤、流動性調整剤、界面活性剤等を含有することができる。

【0037】本発明方法においては、上記感光性組成物を中和、水性化することによって水溶性又は水分散性の電着塗料浴とすることができる。水性化方法としては、例えば各成分を混合した後、塩基性物質で〔A〕成分に含まれるカルボキシル基の一部分又は全てを中和し、この混合物を攪はんしつつ徐々に水を加えて所定の温度の水溶液又は水分散液に調製する方法、又は攪はんされている水中に当該混合物を徐々に加えて所定の濃度の水溶液乃至は水分散液になるように調製する方法、中和に用いる塩基物質を水中に加えておき塩基性物質で中和されていない、乃至は部分的に中和された各成分の混合物を前記したと同様な方法で水溶液乃至は水分散液とする方法などが挙げられる。

【0038】上記電着塗料浴の調製にあたっては、共重合体〔A〕を反応溶剤が混合した樹脂溶液の形でそのまま使用してもよいし、脱溶剤して使用してもよく、また必要に応じて反応溶剤を他の有機溶剤と置換した樹脂溶液として使用してもよい。また必要に応じて有機溶剤を添加してもよい。

【0039】電着塗料浴中の有機溶剤としては、共重合体〔A〕の製造時に用いることができる反応溶媒である、前記親水性溶剤や疎水性溶剤、更には電着塗装時の被膜形成の制御に役立つエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジプロピレングリコール等のグリコール類と炭素数5~18のアルコール、フェノール又は置換フェノール類とのモノ又はジエーテル；炭素数5~18の脂肪族モノアルコール、ベンジルアルコール、炭素数4~10のグリコール等の溶剤（増膜溶剤）を挙げることができる。

【0040】電着塗料浴中の有機溶剤として、親水性有機溶剤は、〔A〕、〔B〕および〔C〕成分の固形分合計量100重量部に対して、通常、200重量部以下、好ましくは20~100重量部使用され、疎水性溶剤及び増膜溶剤は、両者の合計量が〔A〕、〔B〕および〔C〕成分の固形分合計量100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは0~30重量部使用さ

れる。これらの有機溶剤は各々単独で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0041】電着塗料浴の調製にあたり、中和に使用される塩基性物質としては、共重合体〔A〕中のカルボキシル基を中和して水中でイオン化せしめ感光性組成物の水溶化乃至は水分散化を容易にする物であればよく、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジプロピルアミン、モルフォリン、メチルモルフォリン等の有機アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基を挙げることが出来る。これらの塩基性物質は、電着浴の安定性、電着塗装効率、得られる被膜の平滑性、均一性などの点から、通常、感光性組成物に含まれるカルボキシル基1当量に対して通常0.3~1.0当量の範囲であることが好ましい。これらの塩基性物質は単独で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0042】以下に、上記電着塗料浴を使用する本発明のレジストパターンの製造方法およびエッチングパターンの製造方法について詳細に述べる。

【0043】本発明のレジストパターンの製造方法においては、前記電着塗料浴に、表面が導電性被膜で覆われた基体（以下、「導電性基体」と略称する。）を浸漬し、対極との間に通電して電着塗装することにより導電性基体表面上に感光性被膜を形成する。

【0044】導電性基体としては、例えばガラス繊維強化エポキシ樹脂板、ポリイミドフィルム、セラミックス板等の絶縁性基板上に銅などの導電性金属被膜や酸化インジウム、酸化錫、酸化アンチモン等の導電性酸化物被膜を鍍金法、ラミネート法、気相法、ゾルゲル法又はそれらを組み合わせた方法により形成したもの、又はそれらの導電性基体に孔を穿ちメッキなどの方法により孔内を導電性処理した基体（スルーホール基板）、銅、鉄、アルミニウム、ニッケル乃至はそれらの合金等の導電性金属板又は箔等を使用することが出来る。

【0045】通電方法としては、一定電圧を印加する定電圧法、一定電流密度を印加する定電流法、通電初期に傾斜的に電圧又は電流密度を変化させて所定の電圧又は電流密度に至らしめる所謂スロースタート法、およびこれらの通電方法を組み合わせた方法などのいずれをも適用出来る。印加する電圧は通常20~300V、電流密度は定常状態時で通常10~250mA/dm<sup>2</sup>程度、通電時間は10秒~10分程度である。電着塗装によって形成する感光性被膜の膜厚は3~1,000μm（乾燥時）であることが好ましい。

【0046】電着塗装によって感光性被膜を形成した後、導電性基体は電着塗料浴から引き上げられ、通常、水洗、水切り乾燥が行なわれる。水切り乾燥は乾燥性および露光後の現像性の点から通常、常温~120℃の範囲で行なうのが好ましい。

【0047】上記のようにして得られた感光性被膜上には、感光性被膜の保護や、露光時における酸素による硬化阻害の防止のために、必要に応じて、中和により水に溶解又は分散する樹脂やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂（総称して水溶性樹脂と言うことがある）の被膜を約0.5～10 $\mu$ m程度の膜厚で形成させても良い。特に、フォトマスクを介さず直接活性光線を当該感光性被膜上に照射する直接描画法を露光法として用いる場合には酸素遮断性の高いポリビニルアルコールを固形分100重量部中に25重量部以上含む水溶性樹脂の被膜を形成させることが好ましい。

【0048】上記必要に応じて水溶性樹脂の被膜を形成した、又は形成していない感光性被膜に活性光線を所望の画像を有するネガフォトマスクを介して、又は前述の直接描画法によって所望の画像状に照射するなどの公知の方法によって照射して露光部を硬化させる。活性光線としては、特に限定されるものではないが、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどによって発生される活性光線、アルゴンレーザー光線、太陽光などを挙げることができる。

【0049】次いで画像状に硬化された感光性被膜を炭酸ソーダ、メタ硅酸ソーダ等のアルカリ水溶液を吹き付ける方法、アルカリ水溶液に浸漬する方法などの公知の現像方法によって現像を行なうことができる。感光性被膜上に水溶性樹脂の被膜が形成されている場合には、この現像処理の際に水溶性樹脂の被膜は除去される。現像処理によって感光性被膜の未露光部が除去され、画像状のレジストパターンが形成される。

【0050】上記のようにして得られたレジストパターンを有する、導電性基体を塩化第2銅系、塩化第1鉄系等の酸性エッチング液又はアンモニア／塩化アンモニウム系などのアルカリ性エッチング液等の公知のエッチング液と、スプレー法、浸漬法などによって接触させて、導電性基体上のレジストによって被覆されていない、すなわち露出した導電性被膜を除去し、必要に応じて水洗、水切り乾燥させることによってエッチングパターンを形成することができる。

【0051】上記のようにして得られたエッチングパターンを有する導電性基体は、必要に応じて苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリ水溶液と接触させることによってパターン上に残存するレジスト被膜を除去し、必要に

じて水洗、水切り乾燥させて、エッチングパターンである導電パターンを有する基体を得ることができる。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明になるレジストパターン及びエッチングパターンの製造方法は、電着塗装浴の安定性が極めて高く、また露光され硬化した被膜の耐現像液性、耐エッチング液性が極めて高く作業条件巾が広い、高解像度、高信頼性、高パターン再現性のレジストパターンやエッチングパターンを基体上に容易に形成出来る。

#### 【0053】

【実施例】実施例により本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はいずれも重量基準によるものとする。

#### 【0054】共重合体[A]の製造

##### 合成例1

攪はん機、還流冷却機、モノマー滴下装置、温度計、窒素ガス吹き込み装置を備えたフラスコ中にプロピレングリコールモノメチルエーテル（後記表1および表2中、「Y-1」と略記する）400部、エチレングリコールモノブチルエーテル（後記表1および表2中、「Y-2」と略記する）115部を入れ窒素ガスを流入しつつ110℃迄加熱し、この温度に保ちつつ後記表1中のモノマー及び重合開始剤を均一に混合した溶液を2時間を要して滴下し、更にこの温度に2時間保持した後、粉末状の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル5部を追加触媒として30分要して徐々に加え、さらにこの温度に2時間保ってエージングを行ない、分子量約23, 000、固形分約66%の樹脂溶液を得た。

##### 【0055】合成例2～5

フラスコ中に初めに配合する溶剤を後記表1に示すとおり溶剤組成に変更し、滴下するモノマー及び重合開始剤の混合溶液を表1に示すとおりのもに変更し、かつ反応温度を表1に示すとおりとする以外は合成例1と同様に行なって各種樹脂溶液を得た（追加触媒の種類、量も合成例1に同じ）。得られた樹脂の数平均分子量、樹脂酸価、水酸基価およびTg点を表1に示す。なお合成例9～16で得られた樹脂溶液は比較例用に使用される。

#### 【0056】

##### 【表1】

表1

合 成 例 №			1		2	3		4	5	6	7	8	
溶 剤		種 類 量 (部)	Y-1 400	Y-2 115	Y-1 1,000	Y-3(注1) 350	Y-4(注2) 79	Y-2 515	Y-1 515	Y-1 515	Y-1 515	Y-3 350	Y-4 79
(a)	メチルメタクリレート		457		464	257		336	125 125 250	402 402	460	125 187.5	
	エチルメタクリレート												
	プロピルメタクリレート												
	メチルアクリレート												
(b)	アクリル酸 メタクリル酸		110		40	143		126	125 80 13	172	126		
(c)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート		129		132 99	171		202	125	103	138	125	
(d)	n-ブチルメタクリレート		228	76		143		252	84 125 125		230	125 187.5	
	i-ブチルメタクリレート												
	n-ブチルメタクリレート												
	スチレン												
	イソボルニルアクリレート												
	M-1 (注3) M-2 (注4) M-3 (注5)												
重合開始剤 (モノマーとの混合溶液中)		種 類 量 (部)	J-1(注6) 35	J-2(注7) 60	J-2 35	J-1 75	J-3(注8) 20	J-1 35	J-1 10	J-2 25			
反応温度 (℃)			110	120	115	120	100	105	100	115			
樹 脂 性 状	数平均分子量		21,000	18,500	24,500	18,600	32,000	28,500	56,000	35,000			
	樹脂酸価		85	31	111	98	97	71	134	97			
	水酸基価		58	96	74	87	54	40	60	54			
	Tg点 (℃)		75	50	48	71	49	34	75	47			

【0057】

【表2】

表1 (続き)

合成例 No.		9	10	11	12	13	14	15	16
溶 剤		種 類	Y-1	Y-2	Y-1	Y-2	Y-2	Y-1	Y-1
		量 (部)	429	515	515	515	515	515	515
(a)	メチルメタクリレート		435	601	98	574	526	317	459
	エチルメタクリレート								
	プロピルメタクリレート								
	メチルアクリレート								
(b)	メチルメタクリレート		217	23	117	123	145	114	138
	メタクリル酸								
(c)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート		130	228	228	139	197	316	35
	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート								
(d)	n-ブチルメタクリレート		218	150	212		132	253	368
	i-ブチルメタクリレート								
	n-ブチルメタクリレート								
	2-エチルヘキシルアクリレート								
重合開始剤 (モノマーとの混合溶液中)		種 類	J-3	J-2	J-1	J-1	J-2	J-3	J-1
		量 (部)	20	80	35	10	80	20	35
反応温度 (°C)			100	125	105	100	125	105	105
樹 脂 性 状	数平均分子量		32,500	15,500	26,500	55,000	18,500	31,000	25,500
	樹脂酸価		169	18	91	96	94	89	108
	水酸基価		56	97	98	60	85	136	15
	Tg点 (°C)		77	78	64	61	109	75	67

【0058】表1中における(注)はそれぞれ下記のとおりである。

(注1) Y-3 : エチレングリコールモノエチルエーテル

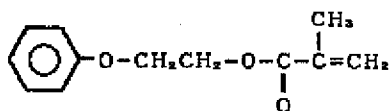
(注2) Y-4 : n-ブタノール

(注3) M-1 : 下記式で表わされるT<sub>g</sub>点が約41°Cの重合性モノマー

【0059】

【化3】

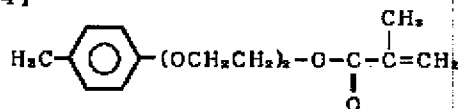
15



【0060】(注4) M-2: 下記式で表わされる Tg  
点が約 23℃の重合性モノマー

【0061】

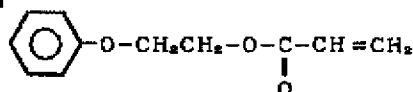
【化4】



【0062】(注5) M-3: 下記式で表わされる Tg  
点が約 14℃の重合性モノマー

【0063】

【化5】



【0064】(注6) J-1: 2, 2'-アゾビスイソ  
ブチロニトリル 20

(注7) J-2: t-ブチルパーオキシオクトエート

(注8) J-3: ベンゾイルパーオキシド

【0065】電着塗料の製造

製造例1

合成例1で得た樹脂溶液100部(樹脂固形分量で66部)にトリエチルアミン6.7部を加え均一になるまで攪拌した後、トリメチロールプロパントリアクリレート(後記表2中において「B-1」と略記する)40部、光重合開始剤であるN, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(後記表2中において「C-1」と略記する)5部をプロピレングリコールモノメチルエーテル(後記表2中において「Y-1」と略記する)10部に溶解してなる溶液15部を加え均一になる

16

まで攪拌した後、高速ミキサー(回転数600rpm)でこの混合物をかき混ぜつつ208部の脱イオン水を徐々に加えて固形分約30%の水分散液を得た。更にこの水分散液に脱イオン水を加えて固形分10%に調整して電着塗料とした。

【0066】製造例2~18

後記表2に示す配合組成とする以外、製造例1と同様にして固形分25~35%の水分散液を得た。なお増感剤を配合する製造例においては、増感剤を光重合開始剤とともに溶剤に溶解して使用した。得られた水分散液に脱イオン水を加えて固形分10%に調整して各電着塗料を得た。製造例9~18の各電着塗料は比較例用に使用される。表2中に固形分10%に調整する前の水分散液の固形分(%)および共重合体[A]と多官能化合物

[B]との配合比率[A]/[B](固形分重量比)も記載する。

【0067】製造例1~18で得られた各電着塗料について初期および40℃で90日間密閉状態で静置して貯蔵した後における電着塗料液状態および電着特性を試験した。試験結果を表2に記載する。これらの試験は下記方法に従って行なった。

【0068】電着塗料液状態: 初期および貯蔵後の電着塗料液の液状態の沈降、分離、ゲル化などの有無を調べた。液状態に異常の認められないものを○と表示した。

【0069】電着特性: 初期および貯蔵後の電着塗料液について、浴温25℃で定電流法にて電流密度60mA/dm<sup>2</sup>、電着時間2分の条件にて、厚さ1.6mmのガラスエポキシ板に35μmの銅箔をラミネートした銅張り基板に電着塗装を行なった。この時の最終電圧、膜厚、塗面状態を評価した。塗面状態については水洗、水切り乾燥したものについて目視観察した。異常の認められないものを○と表示した。

【0070】

【表3】

40

表2

製造例No.		1	2	3	4	5	6		7	8	9		
樹脂溶液	種類 (合成例No.) 量 (部)	1 100	2 100	3 100	4 100	5 100	6 100		7 100	8 100	9 100		
多官能化合物 [B]	種類 量 (部)	B-1 40	B-2 (注 9) 7.5	B-3 (注10) 20	B-4 (注11) 30	B-1 20	B-2 15		B-1 50	B-1 20	B-1 80		
光重合開始剤 [C]	種類 量 (部)	C-1 5.0	C-2 (注12) 5.0	C-3 (注13) 2.5	C-4 (注14) 4.0	C-1 1.0	C-2 3.0		C-1 10	C-1 5.0	C-1 5.0		
増感剤	種類 量 (部)			Z-1 (注15) 1.5	Z-2 (注16) 1.0								
溶 剤	種類 量 (部)	Y-1 10	Y-2 10	Y-4 10	Y-5 (注17) 15	Y-6 (注18) 20	Y-1 5	Y-2 10	Y-1 10	Y-7 (注19) 5	Y-8 (注20) 15	Y-7 5	Y-1 10
中和剤	種類 量 (部)	U-1 (注21) 6.7	U-2 (注22) 2.4	U-3 (注23) 2.7	U-1 5.5	U-1 3.8	U-1 6.5		U-1 6.2	U-1 5.5	U-1 7.9		
脱イオン水 量 (部)		208	103	127	174	150	101		178	181	300		
水分散液の固形分 (%) [A]/[B] 配合比率		30 62/38	25 87/13	35 78/22	30 69/31	30 77/23	35 82/18		35 57/43	30 78/22	30 45/55		
試験結果特性	電着塗料液状態	初期貯蔵後 ○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○		○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
	電着特性	初期	最終電圧 (V) 16	58 18	48 19	38 15	63 18	55 17		40 20	49 16	38 19	38 19
		塗面状態	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
		貯蔵後	最終電圧 (V) 15	58 18	48 19	38 16	63 18	57 17		42 19	49 16	- -	- -

【0071】

【表4】

表2 (続き)

製造例No.		表2 (続き)																					
		10		11		12		13		14		15		16		17		18					
樹脂溶液		種類 (合成例No.) 量 (部)		1 100		9 100		10 100		11 100		12 100		13 100		14 100		15 100		16 100			
多官能化合物 [B]		種類 量 (部)		B-1 2.5		B-3 20		B-4 15		B-1 20		B-1 20		B-1 20		B-1 20		B-1 20		B-1 20			
光重合開始剤 [C]		種類 量 (部)		C-1 1.5		C-3 2.5		C-4 4.0		C-1 5.0		C-1 5.0		C-1 5.0		C-1 5.0		C-1 5.0		C-1 5.0			
増感剤		種類 量 (部)				Z-1 1.5		Z-2 1.0															
溶 剤		種類 量 (部)		Y-2 10	Y-4 10	Y-5 15		Y-6 20		Y-1 10	Y-2 10	Y-1 10	Y-4 5	Y-5 10	Y-2 10	Y-1 10	Y-7 10	Y-1 10	Y-2 10	Y-1 10			
中和剤		種類 量 (部)		U-1 4.3		U-1 4.9		U-1 1.9		U-1 5.4		U-1 5.4		U-1 5.4		U-1 4.6		U-1 6.2		U-1 4.6			
脱イオン水				量 (部)		105		125		145		153		115		110		110		109		100	
水分散液の固形分 (%) [A]/[B] 配合比率				30 98.4/3.6		35 78/22		30 82/18		30 77/23		35 77/23		35 77/23		35 77/23		35 77/23		36 77/23			
試験結果	電着特性	塗料液状態	初期貯蔵後	○	○	○		少し沈降沈		○		○		○		○		○		○		○	
			初期	最終電圧 (V)	76	81	42		53		53		87		48		61		42				
				膜厚 (μm)	17	16	17		18		16		18		21		17		18				
				塗面状態	○	少し肌荒れ	少し肌荒れ		少し肌荒れ		○		○		○		○		○				
貯蔵後	最終電圧 (V)	78	92	-		55		65		93		50		63		45							
	膜厚 (μm)	15	14	-		17		15		17		23		15		18							
	塗面状態	○	部分ブレーク	-		肌荒れ		○		○		少し肌荒れ		○		○							

【0072】表2中における(注)はそれぞれ下記のとおりである。

(注9) B-2: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

(注10) B-3: ジトリメチロールプロパンテトラア

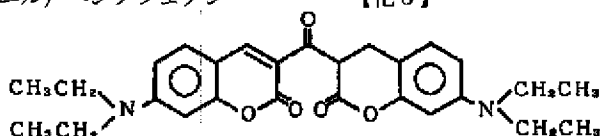
クリレート

(注11) B-4: ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(注12) C-2: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパノン-1

(注13) C-3: p-イソプロピル- $\alpha$ -ヒドロキシ  
イソブチルフェノン

(注14) C-4: 3, 3', 4, 4'-テトラキス  
(t-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン



(注15) Z-1: ジエチルチオキサントン

(注16) Z-2: 下記式で表される化合物

【0073】

【化6】

【0074】(注17) Y-5: プロピレングリコール  
モノブチルエーテル

(注18) Y-6: プロピレングリコールモノフェニル  
エーテル

(注19) Y-7: ベンジルアルコール

(注20) Y-8: シクロヘキサノン

(注21) U-1: トリエチルアミン

(注22) U-2: ジメチルアミノエタノール

(注23) U-3: 苛性カリ

表2中における溶剤の略号Y-1、Y-2、Y-3およびY-4はそれぞれ表1中におけると同様の意味を有する。

#### 【0075】実施例1

厚さ1.6mmのガラスエポキシ板に35 $\mu$ mの銅箔をラミネートした銅張り基板に製造例1で得た電着塗料の浴温度を25℃とし、当該浴中に上記基板を浸漬し陽極とし、対極との間に電流密度60mA/dm<sup>2</sup>の直流を印加し、2分間電着を行なった。次いで水洗し80℃で10分間水切りを乾燥を行いレジスト塗布基板を得た。ライン/スペース=30/30、50/50、75/75、100/100、125/125、150/150、200/200 $\mu$ m/ $\mu$ mのパターンを有するポリエチレンテレフタレート製のネガフィルムを介して密着法により超高压水銀灯を用いて露光量30mJ/cm<sup>2</sup>で照射した。次いで、1%の炭酸ソーダ水溶液を所定の時間、所定の温度で吹き付けて現像を行ないレジストパターンを得た。次いで得られたレジストパターンを有する基板を塩化第2銅系エッチング液で50℃でエッチングを行なった。エッチングはレジストを塗布していない前記銅張り基板の銅が完全に除去されるのに必要な時間の1.2倍の時間行ないエッチングパターンを得た。

【0076】実施例2、3、5～7ならびに比較例1～3および5～10

実施例1において、電着塗料として製造例1で得た電着塗料のかわりに後記表3に記載の電着塗料を使用する以外は実施例1と同様に行ない、レジストパターンおよびエッチングパターンを得た。

【0077】実施例4および比較例4

実施例1において、電着塗料として製造例1で得た電着塗料のかわりに後記表3に記載した電着塗料を使用し、感光性樹脂被膜を形成した後、固形分1.2%のポリビニ

ルアルコール水溶液に浸漬して膜厚2 $\mu$ mのカバーコート被膜を感光性樹脂被膜上に形成すること、および感光性樹脂被膜上にネガフィルムを介して露光するかわりに上記カバーコート被膜を形成した感光性樹脂被膜に波長488nmのアルゴンイオンレーザーにより直接描画機を用いて露光量5mJ/cm<sup>2</sup>で実施例1と同様のパターンを描画する以外は実施例1と同様に行ない、レジストパターンおよびエッチングパターンを得た。

#### 【0078】現像性試験

上記各実施例および比較例における現像条件は、現像温度25℃、30℃、35℃および40℃で、それぞれ現像時間30秒、60秒、90秒、120秒、150秒および180秒とした。これらの各条件で現像した時の現像性の試験結果を表3に示す。表3において、レジストパターンに異常が認められない場合を○、残膜がある場合をA、レジストが白化した場合をW、線流れが発生する場合をBとし、その左に線流れの生ずる最大パターン幅( $\mu$ m)を表示した。

#### 【0079】耐エッチング性試験

上記現像を行なって得られたレジストパターンを各実施例および比較例におけるエッチング条件でエッチングを行なった時の耐エッチング性についての試験結果を表4に示す。表4において、下記表示は次の意味を有する。

○: ショート、断線がなく、画線再現性がフォトマスクパターンに対して $\pm 30\%$ 以内

S: ショートが生じる。Sの左にショートが生じる最大スペース幅( $\mu$ m)を表示。

P: 断線が生じる。Pの左に断線が生じる最大線幅( $\mu$ m)を表示。

Z: 断線は生じないが、画線不良(画線の著しい凹凸、細り)を生じる。Zの左に画線不良を生じない最大線幅を表示。

#### 【0080】エッチングファクタの測定

耐エッチング性試験を行なって得られたエッチングパターンのうち、実施例1～8及び比較例10について、25℃、30℃、35℃および40℃の現像温度で90秒間現像処理したライン/スペースが100 $\mu$ m/100 $\mu$ mの部分の断面を観察してエッチング状態をエッチングファクタにより評価した。エッチングファクタの絶対値が大きいものが良好である。銅パターンの断面(台形状)における底辺の長さはいずれも100 $\pm 5\mu$ mの範

囲であつた。エッチングファクタの値を表5に示す。

a : 銅パターンにおける断面の(底辺-上辺) / 2

エッチングファクタ=h/a

【0081】

h : 銅パターンにおける断面の高さ

【表5】

表3 (現像性)

			実 施 例								比 較 例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
電着塗料（製造例No.）			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
現 像 条 件	25℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	○	○	△	○	△	○	△	W
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	○	○	○	50B	△	○	△	W
	30℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	W	△	△	○	△	○	△	W
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100B	30B	○	△	W	△	○	△	W
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100B	50B	○	○	50B	△	W	○	W
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	125B	100B	○	○	100B	△	W	○	W
	35℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	W	△	△	○	△	○	△	W
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	30B	○	△	W	△	○	△	W
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100B	50B	○	○	50B	△	W	○	W
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	125B	100B	○	○	100B	○	50B	○	W
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	150B	100B	○	○	150B	○	100B	○	W
	40℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50B	W	○	△	○	△	W	△	W
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100B	50B	○	○	W	△	W	△	W
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	200B	50B	○	○	50B	○	W	○	W
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	100B	○	○	100B	○	50B	○	W
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	125B	○	○	125B	○	100B	○	W
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	200B	○	○	200B	○	125B	○	W

【0082】

【表6】

表4 (耐エッチング性)

			実 施 例								比 較 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
電着塗料（製造例No.）			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
現 像 条 件	25℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	S	○	30Z	-	-	○	-	○	-	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	S	○	50P	-	-	○	-	○	-	○
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	S	○	50P	-	-	30Z	-	○	-	○
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	-	-	50Z	-	○	-	30Z
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	○	-	50Z	-	○	-	50Z
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	○	-	100Z	-	50P	-	100Z
	30℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	30P	-	-	○	-	○	-	○
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	-	-	50Z	-	○	-	○
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	100P	-	-	50Z	-	○	-	50Z
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	100P	○	-	100P	-	50P	-	100Z
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	150P	○	○	100P	-	100P	○	100P
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	125P	150P	○	○	150P	-	100P	○	100P
	35℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	-	-	50Z	-	○	-	30Z
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	-	-	50Z	-	○	-	50Z
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	100P	○	-	100P	-	30P	-	50Z
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	100P	○	○	100P	-	50P	○	50P
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	125P	150P	○	○	150P	○	100P	○	100P
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	150P	150P	○	○	150P	○	150P	50Z	150P
	40℃	30秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	50P	50P	○	-	75Z	-	50P	-	50Z
		60秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	100P	100P	○	○	100P	-	50P	-	100Z
		90秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	200P	150P	○	○	100P	○	100P	○	100Z
		120秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	150P	○	○	150P	○	125P	○	125P
		150秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	200P	○	○	150P	○	150P	○	150P
		180秒	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	200P	○	○	200P	○	200P	50Z	150P

【0083】

【表7】



表5 (エッチングファクタ)

現像条件	実 施 例								比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	
25℃ - 90秒	2.8	2.6	2.7	2.9	3.0	2.8	2.7	3.1	2.4
30℃ - 90秒	2.7	2.6	2.7	2.9	2.9	2.7	2.7	3.0	1.6
35℃ - 90秒	2.7	2.5	2.7	2.7	2.8	2.7	2.6	2.9	1.3
40℃ - 90秒	2.6	2.5	2.5	2.7	2.8	2.6	2.6	2.8	0.9

10

## 【0084】実施例9

表面の銅メッキ厚が45 $\mu$ mであって、0.3mm $\phi$ 、0.45mm $\phi$ 、0.6mm $\phi$ 、0.8mm $\phi$ のスルーホールを有し、このスルーホールの内壁が銅メッキされた厚さ1.6mmのガラスエポキシ基板に、製造例1で得た電着塗料の浴を使用し、実施例1と同様にしてレジスト塗布基板を得た。次いで、散乱光状態にした超高圧水銀灯を露光量250mJ/cm<sup>2</sup>で照射し、1%炭酸ソーダ水溶液を30℃で90秒吹き付けて現像を行なった後、実施例1と同様にしてエッチングを行い、更に3%の苛性曹達水溶液を50℃で3分間吹き付けて残存するレジスト膜を剥離して、レジスト膜が除去されたエッチングパターンを得た。

## 【0085】実施例10～15及び比較例11～14

実施例9において、電着塗料として製造例1で得た電着

塗料のかわりに下記表6に示す電着塗料を使用する以外は実施例9と同様に行なつて、レジスト膜が除去されたエッチングパターンを得た。

## 【0086】スルーホール形成性

実施例9～15及び比較例11～14で得たエッチングパターンを有する基板のスルーホール部について観察し、スルーホールの形成性について評価した。その結果を表6に示す。

○：スルーホール内部に残存するレジストは認められず、スルーホール内および基板表面の銅に異常は認められない。

R：スルーホール内部にレジストの残存が認められる。

KS：スルーホール内の銅の一部に欠損が認められる。

## 【0087】

## 【表8】

表6

		実 施 例								比 較 例			
		9	10	11	12	13	14	15	11	12	13	14	
電 着 塗 料 (製造例No.)		1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	16	
スルーホール径	0.3 mmφ	○	○	○	○	○	○	○	○	KS	○	○	
	0.45mmφ	○	○	○	○	○	○	○	○	KS	KS	KS	
	0.6 mmφ	○	○	○	○	○	○	○	R	○	KS	KS	
	0.8 mmφ	○	○	○	○	○	○	○	R	○	KS	KS	

## 【0088】実施例16～23および比較例15

実施例1において、露光量を30mJ/cm<sup>2</sup>から250mJ/cm<sup>2</sup>に変更し、かつ使用する電着塗料として製造例1で得た電着塗料のかわりに後記表7に記載の電着塗料を使用する以外は実施例1と同様に行ないレジストパターンを得た。

【0089】実施例16～23および比較例15における工程において、露光後にネガフィルムを感光性被膜表面から取り除く時の取り除きやすさについて官能的评价を行なった。評価結果を表7に示す。評価基準は下記のとおりである。

○：抵抗感を感じない。

△：少し抵抗感を感じる。

×：かなり抵抗感を感じ、取除きの際に音がある。

## 【0090】実施例24～31および比較例16

実施例16において、使用する電着塗料として製造例1で得た電着塗料のかわりに後記表7に記載の電着塗料を使用する以外は同様にしてレジストパターンを形成した。各例において、それぞれ同一のネガフィルムを使用して連続50回上記工程を行なった後のネガフィルムの状態を観察した。その評価結果を後記表8に示す。評価基準は下記のとおりである。

○：異常なし

×：ネガマスクに汚れが認められ、未露光の感光性被膜上での滑りが悪くなり、位置合わせが困難となる。

## 【0091】

## 【表9】

表 7

	実 施 例								比較例
	16	17	18	19	20	21	22	23	15
電 着 塗 料 (製造例No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	14
ネガフィルムの取り除きやすさ	○	○	○	○	○	○	○	○	×

10

【0092】

【表 10】

表 8

	実 施 例								比較例
	24	25	26	27	28	29	30	31	16
電 着 塗 料 (製造例No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	14
ネガフィルムの状態	○	○	○	○	○	○	○	○	×

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H05K 3/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H